

Nachhaltige Materialien
auf Basis von Cyclodextrinen für
Korrosionsschutz und selbstheilende Beschichtungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von

Jessica Brunke

Saarbrücken

2019

Tag des Kolloquiums: 04.10.2019

Dekan: Prof. Dr. Guido Kickelbick

Berichterstatte:r: Prof. Dr. Gerhard Wenz
Prof. Dr. Dr. h.c. Rolf Hempelmann

Vorsitz: Prof. Dr. Marc Schneider

Akad. Mitarbeiter: Dr. Bernd Morgenstern

Meinem Freund, meinem Vater & meiner verstorbenen Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde in der der Zeit von November 2014 bis Juli 2019 am Leibniz-Institut für Neue Materialien in der Nanomer® Gruppe unter Leitung von Dr. Carsten Becker-Willinger und am Institut für Organische Makromolekulare Chemie an der Universität des Saarlandes unter Leitung von Prof. Dr. Gerhard Wenz angefertigt.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden nachhaltige Materialien auf Basis von Cyclodextrinen hergestellt. Dafür sollten dünne Schichten auf Kupfer aufgebracht werden, um es vor degradativen Einflüssen wie der Oxidation zu schützen. Zur Herstellung dieser Monoschichten konnte die sogenannte „Self-Assembly“ (Selbstanordnung) Methode angewendet werden. Neben Cyclodextrin-Derivaten konnte ein Disulfid auf Kupfer abgeschieden werden, was bereits bei geringer Abscheidkonzentration Eigenschaften wie Barrierschichten zeigte.

Daneben konnte über die Selbstanordnung von Cyclodextrinen auf einem Polymerrückgrat Polyrotaxane mit nachhaltigen Eigenschaften erhalten werden.

Zur Herstellung konnte die *rotaxa*-Polymerisation durchgeführt werden. Diese ist eine freie radikalische Eintopfpolymerisation in Wasser. Es konnte erfolgreich die Anzahl der Ringe auf dem Polymerrückgrat gesteuert und gezielt verringert werden. Zudem konnte durch Wahl eines geeigneten Reglers die Quervernetzung des eingesetzten Monomers 2,3-Dimethyl-1,3-butadien unterdrückt werden. Durch Kupplung der aufgefädelten Ringe konnte ein Netzwerk gebildet werden. Nach Einfluss von Hitze ist dieses Netzwerk in der Lage Kratzer selbst zu heilen. In diese sogenannte Slide-Ring Gele konnten auch modifizierte Nanopartikel eingearbeitet werden, was die Schichthärte erhöht, aber das Nanokompositsystem nicht bei der Selbstheilung gestört hatte.

Abstract

In this work, sustainable cyclodextrins based materials were produced. Self-Assembly is a powerful tool to create ordered systems such as monolayers or polyrotaxanes.

Applied as thin (mono)layers on copper, they enabled extended resistance against external influences such as oxidation. For the preparation of these monolayers with high controllability self-assembly was used. In addition to cyclodextrin derivatives, a disulfide was successfully deposited on copper, which showed resistances such as barrier layers even at low concentrations.

For the synthesis of the polyrotaxanes the water based free radical one-pot *rotaxa*-polymerization was used. The number of rings on the polymer backbone was successfully controlled and reduced in order to allow better network formation when applied as a coating. In addition a suitable regulator suppressed the crosslinking of the monomer 2,3-dimethyl-1,3-butadiene. Coatings based on this polyrotaxanes embedded thermal induced healing of scratches. The combination with modified nanoparticles resulted in nanocomposites that combined superior self-healing abilities with extended layer hardness.

Inhaltsverzeichnis

1.	Allgemeine Einleitung.....	1
1.1	Nachhaltige Materialien	1
1.2	Selbstheilende Nanokomposite	2
1.3	Slide-Ring Gels	4
1.4	Cyclodextrine und Polyrotaxane – die <i>rotaxa</i> -Polymerisation.....	5
2.	Zielsetzung.....	8
3.	Monolayer auf Kupfer für dessen Korrosionsschutz	9
3.1.	Kenntnisstand: Self-Assembly-Layer auf metallischen Oberflächen.....	9
3.2.	Kenntnisstand: Abscheidung von organischen Schwefelverbindungen unter einem elektrischen Potential.....	12
3.3.	Synthese von wasserlöslichen Schwefelverbindungen zur Beschichtung.....	14
3.3.1.	Herstellung der Vorstufen	15
3.3.2.	Herstellung wasserlöslicher Hepta-disulfid- β -CDs	16
3.3.3.	Herstellung wasserlöslicher Alkyl-Pyridin-Disulfide	19
3.4.	Erzeugung der Beschichtungen und visuelle Kontrolle	21
3.4.1.	Spannungslose SAM auf Kupferplatten.....	21
3.4.2.	SAM mittels Potentialabscheidung von wasserlöslichen Thioronium- und Disulfidverbindungen (Verbindung 2, 4 & 5) bei kleinen negativen Potentialen.....	26
3.5.	Impedanz- und Cyclovoltammetrische Messungen als quantitative Untersuchung der spannungslosen und electro-assisted SAMs	28
3.5.1.	Etablierung der Analytlösung	29
3.5.2.	Cyclovoltammogramme von beschichteten Kupferblechen und Kupferdrähten	31
3.5.3.	Untersuchung weiterer Pyridinium-Disulfid-Moleküle nach Abscheidung auf einem Kupferdraht	40
3.6.	Impedanzspektroskopie von beschichteten Kupferblechen und Kupferdrähten	43
3.6.1.	Untersuchung weiterer Pyridinium-Disulfid-Moleküle nach Abscheidung auf einem Kupferdraht	47
3.7.	Untersuchung mittels Kontaktwinkel (statisch und dynamisch auf Kupferplättchen)	50
3.8.	Untersuchung mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM).....	53
3.9.	Untersuchung des Bindungszustandes des Disulfids auf der Kupferoberfläche mittels X-Ray Photonen Spektroskopie (XPS).....	55
3.10.	Zusammenfassung und Ausblick: Monolayer auf Kupfer für dessen Korrosionsschutz ...	59

4. Kenntnisstand: Synthese von Polyrotaxanen mittels <i>rotaxa</i> -Polymerisation und Quervernetzung des Polymerrückgrates.....	61
4.1. Reaktionsführung und Abtrennung der Polyrotaxane, Partikelgrößenverteilung der ternären <i>rotaxa</i> -Polymerisation	62
4.2. Einfluss von Reglern auf die Quervernetzung	64
4.3. Bestimmung der Zusammensetzung der Polyrotaxane	67
4.4. Zusammenfassung und Ausblick: Synthese von Polyrotaxanen mittels <i>rotaxa</i> -Polymerisation und Quervernetzung des Polymerrückgrates	80
5. Komposite aus Polyrotaxanen und anorganischen Nanopartikeln	82
5.1. Kenntnisstand: Komposite basierend auf Polyrotaxanen & Lackbeschichtungen mit selbstheilenden Eigenschaften.....	82
5.2. Auswahl der Komponenten.....	86
5.2.1. Polyrotaxane.....	86
5.2.2. Vernetzer	86
5.2.3. Nanopartikel	90
5.2.4. Nanopartikel Modifizierung	90
5.3. Herstellung von Kompositen und deren Morphologie.....	95
5.3.1. Herstellung von Polyrotaxan-Nanokomposit-Lackschichten & deren visuelle Kontrolle	95
5.3.2. Herstellung von Polyrotaxan-Nanokomposit-Probenkörpern und deren Morphologie	97
5.4. Mechanische Eigenschaften der Kompositen	99
5.4.1. Mikrohärtemessung der Kompositlackschichten	99
5.4.2. Abhängigkeit der Aushärtezeit und Krafteinwirkung auf die Mikrohärte der Nanokompositschichten.....	102
5.4.3. Einfluss von freiem Cyclodextrin auf die Vernetzung und Härte	105
5.4.4. Herstellung der Slide-Ring Gel-Nanokompositen mit modifizierten Silika-Nanopartikel und dem Vernetzer Desmodur® N3900	108
5.5. DMTA.....	112
5.6. Rheologie.....	120
5.7. Thermisch induzierte Selbstheilung	121
5.7.1. Untersuchung der thermisch induzierten Heilung des Polyrotaxan-Nanokomposit mit dem Vernetzer Desmodur® N3900	126
5.8. Zusammenfassung und Ausblick: Polyrotaxansynthese und Polyrotaxan-Nanokomposit mit selbstheilenden Eigenschaften.....	128
6. Experimenteller Teil	131

6.1.	Materialien, Methoden und Analysen	131
6.2.	Probenvorbereitung für die Self-Assembly Layers	136
6.2.1.	Polieren und elektrolytisches Reinigen	136
6.3.	Allgemeines Prozedere zur Herstellung Monolayers auf Kupfer mit und ohne angelegte Spannung	136
6.4.	Cyclovoltammetrie und Impedanzmessungen	136
6.4.1.	Tabellen der mit (Mono)Schichten beschichteten Kupfersubstrate	139
6.5.	Durchführung der X-Ray Photonenspektroskopie (XPS)	140
6.6.	Lackherstellung zur Beschichtung und als Ausgangsmaterial für die Bulksysteme	141
6.7.	Herstellung der Bulk Proben für die mechanischen Analysen	142
6.8.	Berechnung der Zusammensetzungen der Polyrotaxane mittels der Multikomponentenanalyse	142
6.9.	Präparativer Teil	143
6.9.1.	Herstellung der abscheidbaren Schwefelmoleküle	143
6.9.2.	Herstellung der Polyrotaxane	147
6.9.3.	Diskontinuierlicher Betrieb - 1.2L Reaktor	153
6.9.4.	Diskontinuierlicher Betrieb mit kontinuierliche Styrolzugabe – 1.2 L Reaktor	154
6.10.	Herstellung der modifizierten Nanopartikel	157
7.	Spektrenanhang	157
8.	Abkürzungsverzeichnis	163
9.	Substanzbezeichnung	164
10.	Literaturverzeichnis	166
11.	Abbildungsverzeichnis	172
12.	Tabellenverzeichnis	176
	Danksagung	180

1. Allgemeine Einleitung

1.1 Nachhaltige Materialien

Nachhaltigkeit bedeutet verantwortungsbewusst mit den endlichen Ressourcen der Erde umzugehen, damit die derzeitige und zukünftige Generation weltweit nach ihren Bedürfnissen leben kann. Die wichtigsten Aspekte sind die weltweite Bekämpfung der Armut, das Verständnis und Anerkennen, dass die Erde endliche Fähigkeiten besitzt Schadstoffe aufzunehmen.^[1]

Bioabbaubare Plastikprodukte und bio-basierte Polymere können ein neuer Ausgangspunkt für nachhaltige, ökoeffiziente Produkte sein, die mit dem Markt der Erdöl basierenden Polymere konkurrieren können.^[2] Diese können auf Basis von Cellulose oder Naturkautschuk sein.^[3,4] Da es immer weniger Erdölreserven gibt und die Umweltprobleme, wie die globale Erderwärmung, immer größer werden, müssen etablierte Prozesse zur Chemikalienherstellung überdacht werden.^[5] Generell hat die Bevölkerung Ressentiments gegenüber (Petro-)Chemiefirmen und Chemikalien im Allgemeinen. Aber ohne die heutigen Polymerprodukte wäre das moderne Leben undenkbar.

Um die Herstellungsprozesse auf molekularer Ebene nun nachhaltiger zu gestalten, wurde in den späten 1990ern der Begriff „Green Chemistry“ eingeführt. Deshalb wurden 12 Prinzipien festgelegt, die *Anastas* und *Werner* prägten (s. Tabelle 1).^[6] Sie sollten einen Rahmen für das Design zukünftiger chemischer Reaktionen und Prozesse bieten.

Tabelle 1: Die 12 Prinzipien der „Green Chemistry“

1. Abfall vermeiden	2. Verwendung erneuerbarer Ausgangsmaterialien
3. Atomökonomie	4. Reduktion von Derivaten/Nebenprodukte
5. Vermeidung gefährlicher Synthesen	6. Katalyse
7. Sicherere Chemikalien finden	8. Degradation
9. Sichere Lösungsmittel und Auxiliare	10. Analyse im Echtzeitverfahren um Verschmutzung zu verhindern
11. Energieeffizienz	12. Inhärent sichere Chemie um Unfälle zu vermeiden

Die CO₂-Bilanz wird im Zusammenhang mit der globalen Erwärmung genannt. Es wird versucht den sogenannten CO₂-Footprint (CO₂-Fußabdruck) neutral zu halten. Die Treibhausgasbilanz ist ein Maß für die Gesamtheit an Emissionen an Kohlendioxid (CO₂), das direkt/indirekt durch Produkte oder Personen verursacht wird.^[7]

Biogene Rohstoffe wie Stärke bzw. stärke basierte Polymere tragen nicht zur CO₂ Emission bei, da sie von der Natur vorher durch Binden der gleichen Menge CO₂ hergestellt wurden. Dadurch entsteht eine Art CO₂-Kreislauf und schadet somit nicht der Umwelt durch Einbringen von neuem Kohlendioxid (s. Abbildung 1).^[2]

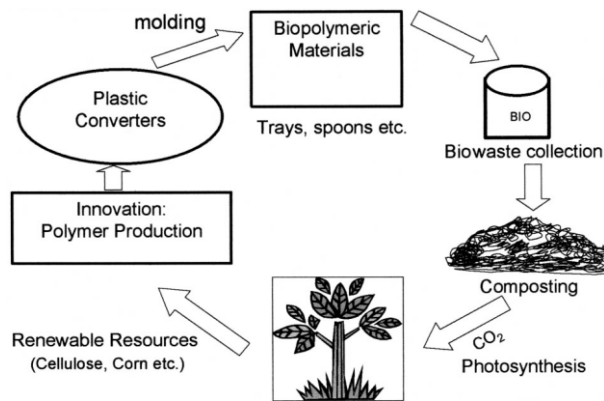


Abbildung 1: CO₂-Sequestrierung (CO₂-Speicherung und Abscheidung).^[2] Reprinted by permission from Springer/Nature, Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World, A. K. Mohanty et al. ©2002

Neben der Nutzung des nachwachsenden z.B. auf Stärke basierenden Rohstoffs Cyclodextrin um Polyrotaxane herzustellen, wird das Vermeiden von giftigen Lösungsmitteln während der Polymerisation sein. Diese Polymerisation kann auch in Wasser durchgeführt werden, da Derivate beruhend auf Stärke bzw. Cyclodextrin meistens wasserlöslich sind. Atomökonomie wird ebenfalls ein Augenmerk sein um Materialien auf Basis dieses auf Maisstärke basierenden Polymers herzustellen.

1.2 Selbstheilende Nanokomposite

Im Zusammenhang mit nachhaltigen Werkstoffen wurden selbstheilende Materialien von immer größer werdender Bedeutung.^[8–10] Selbstheilende Polymere und faserverstärkte Polymerkomposite haben die Fähigkeit Beschädigungen im Material wieder zu heilen und vermeiden somit Materialverbrauch oder Neulackierungen bei Schichtsystemen.^[8] White et al. haben sich dabei mit der Mikroverkapselung geholfen. Dabei ist das Heilungsreagenz in einer Matrix verkapselt. Die Kapseln geben bei Defekten (wie z.B. Kratzer im Material) das Monomer Dicyclopentadien frei und reagieren mit dem eingebetteten Ruthenium basierten Grubbs' Katalysator in einer Ringöffnungs-Metathesen-Polymerisation. Somit wird der Riss im Material durch neu vernetztes Polymer wieder geschlossen (s. Abbildung 2).^[11,12]

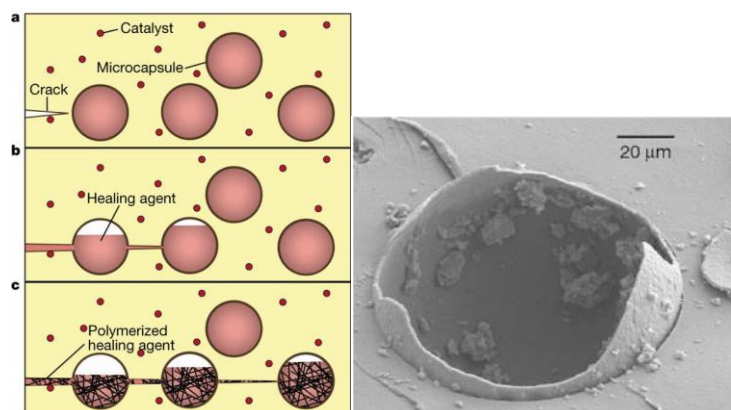
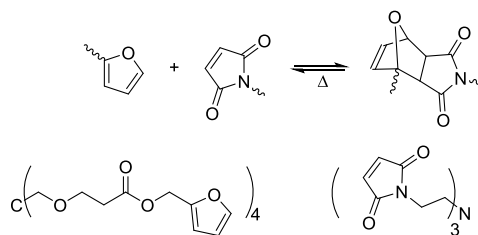


Abbildung 2: links: Selbstheilung mit Hilfe der Mikrokapselfüllstoffe im Material, rechts: REM (Raster Elektronen Mikroskop) Aufnahme einer zerstörten Kapsel.^[11] Reprinted by permission from Springer/Nature, Autonomic healing of polymer composites, S. R. White et al. ©2001

Neben dem mikroverkapselten, extrinsischen System gibt es das vaskuläre System, was den Vorteil gegenüber der einmaligen Heilung des mikroverkapselten Netzwerks bringt, dass die Heilung mehrfach durchführbar ist. Neben den beiden erwähnten Systemen existiert die intrinsische molekulare Heilung.^[8,11] Diese kann über externe Stimuli wie Hitze, Bestrahlung mittels Licht oder eine Kombination aus beiden Methoden initiiert werden.^[13–16]

Die intrinsisch selbstheilenden Materialien werden meist über Vernetzung von Monomeren oder Polymeren erhalten.^[10] Reversible Bindungen, auf deren diese Selbstheilung oftmals beruht, können dabei Wasserstoffbrückenbindungen^[17–20], ionische Wechselwirkungen^[21,22], koordinative Bindungen, wie z.B. π - π Interaktion^[23–25] oder kovalente Produkte wie Diels-Alder^[12,26] oder Disulfidverbindungen sein.^[27–29] Diese inhärent heilenden Systeme sind in der Regel sehr weiche Materialien und sind deshalb für die technische Anwendung meist ungeeignet. *Chen et al.* haben deshalb bereits ein hartes Diels-Alder-Produkt aus Maleimiden und Furanen hergestellt (s. Schema 1).^[30]



Schema 1: Thermisch reversible Diels-Alder-Cycloaddition eines Furan-Trimers und Maleimid-Tetramers.

Ein Nanokomposit besteht aus einer organischen Polymermatrix, die mit anorganischen nanoskaligen Partikeln verstärkt wird. Wenn nun Nanopartikel in die selbstheilende Matrix eingebaut werden, kann das Selbstheilungsvermögen negativ beeinflusst werden. Nanopartikel erhöhen die Glasübergangstemperatur (T_g) und das System wird härter. Sphärische Partikel haben den Vorteil keine bevorzugte translatorische Richtung einnehmen zu wollen und zerbrechen nicht aufgrund ihrer Sprödigkeit in der weichen Polymermatrix.^[31]

Die Kombination mehrerer intrinsischer Heilungen ist auch möglich. Chemische Netzwerke haben dabei eine Art molekulares Gedächtnis, wenn kovalente und supramolekulare Gruppen kombiniert werden. Die schwachen Wasserstoffbrückenbindungen brechen zunächst und bilden sich wieder zurück, die kovalenten Bindungen geben dem System seine generelle Stabilität und Robustheit.^[32] *Schäfer et al.* haben ein Diels-Alder-basiertes Hybridmaterial mit modifizierten Silicananopartikel entwickelt. Neben der Heilung mittels Temperatur (Retro-DA) hat die Wasserstoffbrückenbindung die Heilung unterstützt, so dass ein molekulares Reißverschlussystem entstanden ist (s. Abbildung 3).

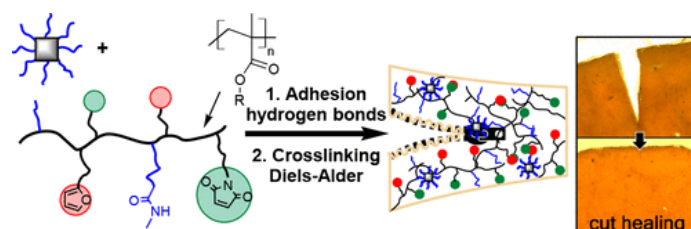


Abbildung 3: Zwei-Komponenten Selbstheilungs Hybridmaterial.^[31] Reprinted (adapted) with permission from Schäfer et al., *Macromolecules* 2018, 51, 6099–6110, Copyright 2018 American Chemical Society.

Das Butylmethacrylat-Polymerbackbone trägt dabei drei funktionelle Gruppen. Einmal die beiden Diels-Alder-Funktionalitäten (Furan und Maleimid) und eine Harnstoffgruppe (blau). Die sphärischen Silika-Nanopartikel tragen auch eine Urea-Gruppe, die sich über Wasserstoffbrückenbindungen in das System einfügen.^[31] Mittels Mikroskopie und Differential Scanning Calorimetry (DSC) wurde die Selbstheilung untersucht. Es wurden ca. 20 Stunden bei 70 °C benötigt um das Hybridmaterial vollständig zu heilen.

Im Bereich der selbstheilenden Materialien gibt es noch wenige konkrete Anwendungen, da das Upscaling solcher Materialien meist zu teuer ist, wenn z.B. Edelmetalle benötigt werden. Die meisten Systeme halten Wasser und UV-Licht nicht stand, wie es bei Autolacken verlangt wird. Die weichen Materialien verlieren auch ihre mechanische Stabilität, wenn die intermolekularen Bindungen während dem Heilungsprozess zerstört werden. Zudem benötigen die meisten Materialien mehrere Stunden bis zu einem Tag bis sie vollständig geheilt sind, was sie für industrielle Anwendungen nicht attraktiv machen.^[31,33]

1.3 Slide-Ring Gels

Die Probleme der klassischen Selbstheilungssystemen kann mit den sogenannten Slide-Ring Gels umgangen werden.^[34] Die Bausteine dieser besonderen Netzwerke sind über topologische Bindungen verknüpft. Das molekulare Maschennetzwerk (Slide-Ring Gels) kann über eine kovalente Bindung zwischen den aufgefädelten Ringen auf den Polyrotaxanketten erhalten werden (s. Abbildung 4). Da die Vernetzungspunkte verschiebbar sind, können sie einfach den mechanischen Belastungen ausweichen und dadurch Bindungsbruch vermeiden.^[34–36] Nachdem der mechanische Stress vorüber ist, können sich die delokalisierten Ringe wieder auf ihren vorherigen Platz zurück finden. Die heterogene Verteilung nach dem mechanischen Einfluss bedeutet Entropieverlust. Die Rückbildung des Slide-Ring Gels bedeutet also Entropiegewinn. Das erste Slide-Ring Gel wurde von *Ito et al.* veröffentlicht und besteht aus aufgefädelten α -Cyclodextrinen (α -CDs) auf einem Polyethylenglykol (PEG) Rückgrat, was mit Stoppergruppen copolymerisiert ist. Die freien OH-Gruppen der Cyclodextrine wurden dabei mit Cyanurchlorid vernetzt.^[34]

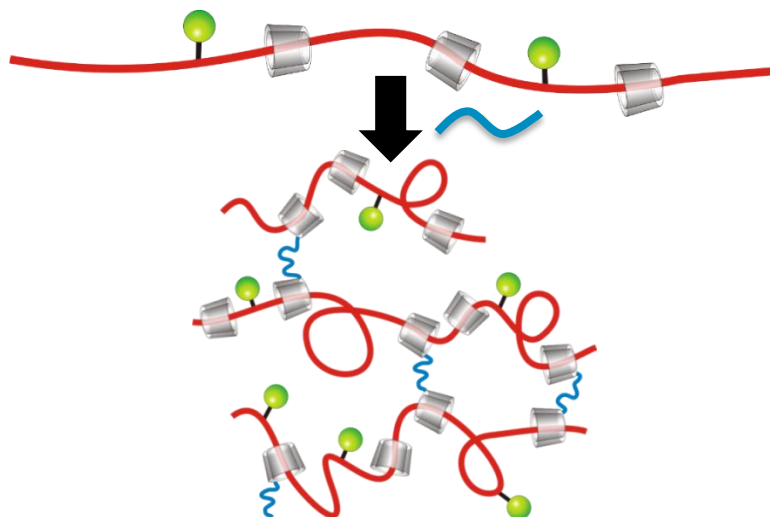


Abbildung 4: Schema der Herstellung eines Slide-Ring Gel Netzwerkes, blau ist dabei der Vernetzer.

Neben Cyanurchlorid kann durch Reaktion von Isocyanaten mit den Hydroxygruppen ein Slide-Ring Gel Netzwerk gebildet werden. *Araki* und *Ito* bildeten mit Hilfe einer Bulk-Polymerisation von ϵ -Caprolacton ausgehend von den noch freien OH-Gruppen des hydroxypropylierten α -CD (aufgefädelt auf PEG) ein Kammpolymer, welches anschließend mittels Hexamethyldiisocyanat zu einem Slide-Ring Gel-Netzwerk vernetzt wurde (s. Abbildung 5).^[37]

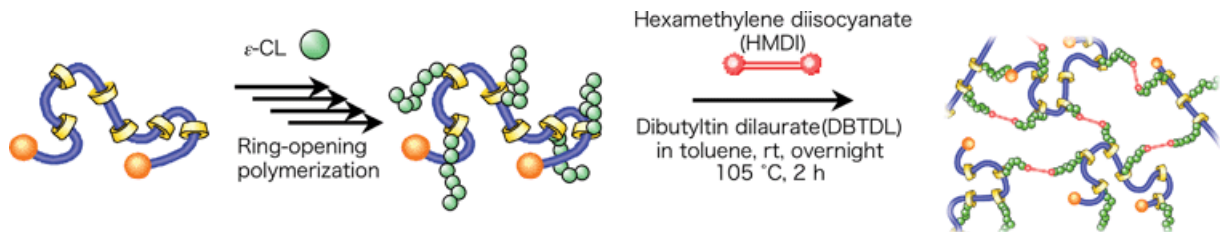


Abbildung 5: Herstellung eines Slide-Ring Gels nach Araki.^[37] Reproduced from J. Araki, T. Kataoka and K. Ito, *Soft Matter*, 2008, 4, 245 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Über Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) konnten sie feststellen, dass der Slide-Ring Gel Film vollständig umgesetzt war. Es wurden Carbamatschwingungen aus dem entstandenen Polyurethannetzwerk bei ca. 1600 cm^{-1} und 3323 cm^{-1} gefunden. Sie konnten ebenfalls E-Module dieses Films über eine Spannungs-Dehnungskurve von ca. 9. MPa bestimmen. Dadurch konnten *Araki* und *Ito* den elastischen Charakter des Slide-Ring Gels beweisen, das hergestellte System kann durch Relaxation inneren Stress wieder ausgleichen, was somit der Grundstein für die auf Slide-Ring basierenden (selbstheilenden) Materialien legte.

1.4 Cyclodextrine und Polyrotaxane – die rotaxa-Polymerisation

Bei Cyclodextrinen (CDs) handelt es sich um cyclische Oligosaccharide. Wie in Abbildung 6 zu erkennen ist, sind die einzelnen Glukoseeinheiten 1,4 -glykosidisch miteinander verknüpft und bilden ein Ringsystem, eine Art Kegelstumpf aus.^[38] Man unterscheidet zwischen α -, β - und γ -Cyclodextrinen, welche aus sechs, sieben beziehungsweise acht Wiederholeinheiten bestehen.

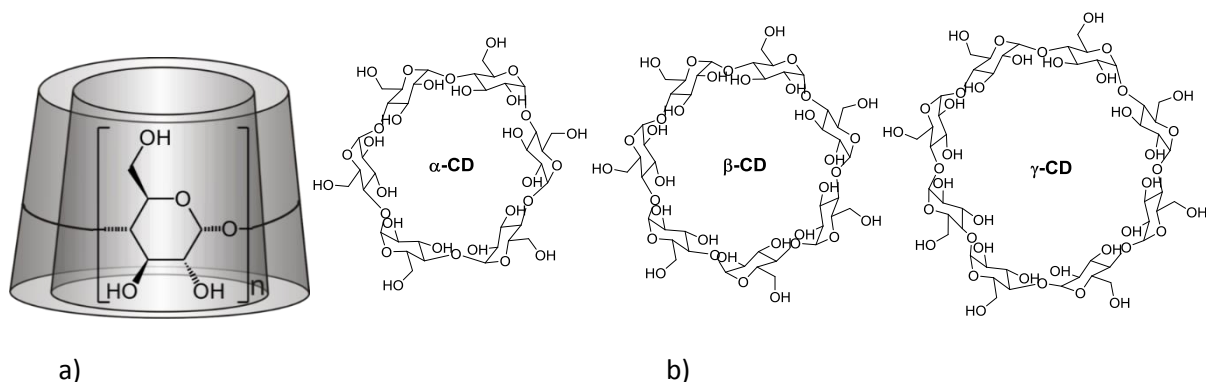
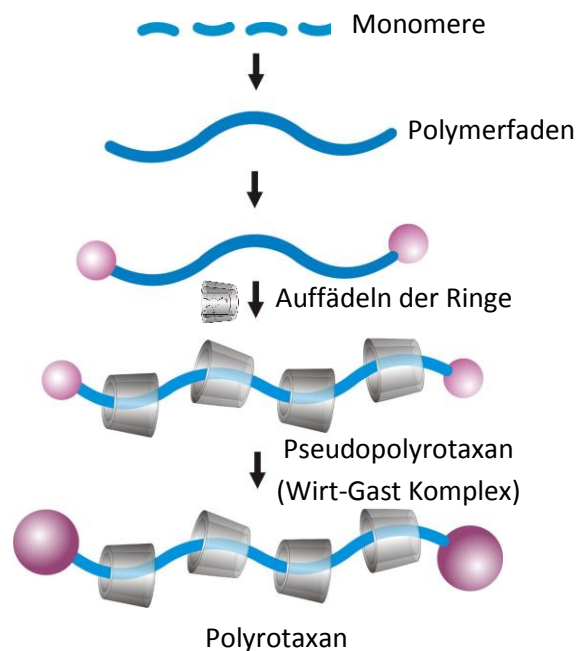


Abbildung 6: a) Schematische Darstellung eines CD-Konus. Die Hydroxylgruppen bilden eine hydrophile Außenseite und die nach innen weisende glykosidische Bindung eine hydrophobe Innenseite b) Strukturformel für α -, β -, γ -Cyclodextrinen.

Zur Herstellung von Cyclodextrinen wird Stärke mit dem Enzym Cyclodextrin-Glycosyl-Transferase (CGTase) umgesetzt. Es wird eine Mischung aus den drei Cyclodextrin-Typen erhalten, die getrennt werden müssen. Dazu werden diese mit spezifischen Komplexbildnern ausgefällt. Dank ihrer hydrophoben Kavität können Cyclodextrine Wirt-Gast-Systeme ausbilden, wodurch Sie für eine breite

Palette an Anwendungen in Frage kommen. Durch Einlagern einer hydrophoben Substanz in die Kavität der CDs kann diese hydrophil gemacht werden. Dies hat besonders in der Pharmazie große Bedeutung, wo CDs dazu eingesetzt werden, um die Löslichkeit verschiedener Pharmakophore in Wasser zu erhöhen und somit für den Körper besser verfügbar zu machen.^[39]

Polyrotaxane zählen zu supramolekularen Verbindungen, die auf ihrer polymeren Achse Ringe aufgefädelt haben (s. Schema 2). Rotaxan ist ein Kunstwort aus den lateinischen Begriffen „rota“ für Ringe und „axis“ für Achse. Die Rotaxanbildung wird begünstigt durch Komplexbildung zwischen dem Gast (Polymerkette) und dem Wirt. Die Wechselwirkungen können auf Kronenether-^[40], Donor-Acceptor-^[41], Wasserstoffbrücken^[42], Übergangsmetall-^[43] und Cyclodextrinkomplexen beruhen. Das cyclische Wirt-Molekül Cyclodextrin wurde von allen Wirten zur Herstellung von Wirt-Gast-Komplexen am meisten verwendet, da es ohne weitere Funktionalisierung verfügbar ist und auch je nach Bedarf funktionalisiert werden kann.^[44]

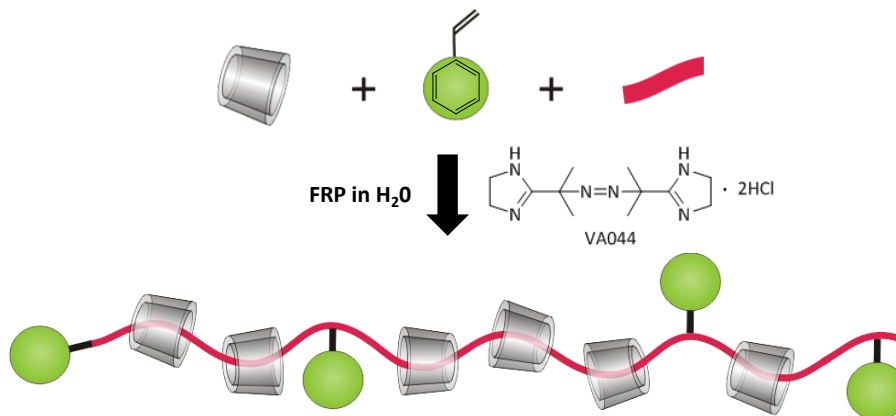


Schema 2: Die Polyrotaxansynthese mittels Auffädelschritt.

CD-Polyrotaxane wurden 1992 von Wenz^[44] und Harada^[45] veröffentlicht. Zur Herstellung der Polyrotaxane wird die Fähigkeit der Cyclodextrine, sich selbst anordnen zu können, ausgenutzt. Sie ordnen sich aufgrund des Entropiegewinns selbst auf dem Polymerrückgrat an.^[44] Polymerfäden können dabei Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polydimethylsiloxan sein und das entsprechende Cyclodextrin kann sich dann auf der Polymerkette anordnen. Je nach Art der Polymerkette und modifizierten Ringen, können sich die Polyrotaxane wie gewöhnliche Polymere oder gegenteilig dazu verhalten. Die Ringe werden dabei mittels zweier sterisch anspruchsvoller Stopper vom Abfädeln verhindert (rosa Kugeln, s. Schema 2).^[45] Aufgrund der hydrophoben Wechselwirkung kann das Auffädeln nur in wässriger Lösung vollzogen werden, was das Anbringen

von Stoppern erschwert. Das Einführen der Stopperreaktion erfolgt meist in organischen Lösungsmitteln, was wiederum das Abfädeln der Ringe fördert.^[46]

Kali et al. haben eine einfache Methode entwickelt, Polyrotaxane über eine Eintopfreaktion mittels freier radikalischer Polymerisation herzustellen (s. Schema 3). In einer simultanen Reaktion bilden sich die Komplexe, die Polymerketten und die Abstopperreaktion findet statt. Diese Art an freier radikalischer Polymerisation wird *rotaxa*-Polymerisation genannt.^[47] Wenn der Stopper (z.B. HEMA: Hydroxyethyl Methacrylat) wasserlöslich ist, findet in Wasser die *rotaxa*-Polymerisation unter homogenen Bedingungen statt und führt zu hohen Molmassen.^[48] Wenn hydrophobe Stopper eingesetzt werden, wie z.B. Styrol, bilden sich Emulsionen.



Schema 3: Die *rotaxa*-Polymerisation.

Diese neu entwickelte *rotaxa*-Polymerisation erlaubt eine deutliche größere Auswahl an Polymerketten, auf die die Cyclodextrine auffädeln können. Es können Monomere verwendet werden, die in die Kavität des entsprechenden Cyclodextrins passen. Stopper müssen groß genug sein, damit das Cyclodextrin nicht nochmal abfädeln kann.

Eine Emulsionspolymerisation ist eine Art der radikalischen Polymerisation, bei der hydrophobe Monomere mit einem Tensid zur Stabilisierung der so entstehenden Micellen in Wasser zu Polymeren umgesetzt werden. Der Starter der Polymerisation ist in dem Fall wasserlöslich. In der Emulsionspolymerisation werden gerne sogenannte „weiche“ und „harte“ Monomere copolymerisiert.^[49] Harte Monomere können Styrol, Vinylacetat oder Methylmethacrylat sein. Weiche sind dagegen Butadiene (wie Isopren oder Dimethylbutadien), Vinylester oder Ethylen. Diese Monomere wie Vinylacetat oder Butadiene passen hervorragend in die Kavität des β -Cyclodextrins,^[50] Ethylen passt hingegen in die Kavität des α -Cyclodextrins. Das Cyclodextrin ist in dem Fall der *rotaxa*-Polymerisation neben der Verantwortlichkeit für das Lösen der hydrophoben Monomere in Wasser auch eine Hilfe, das Polymerlatex/die Micellen, die während der Emulsionspolymerisation entstehen, zu stabilisieren. Das Cyclodextrin verhält sich somit auch wie ein Tensid, das bei der traditionellen Emulsionspolymerisation verwendet wird.

2. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist das Finden umweltfreundlicher und zuverlässiger Beschichtungen um (Metall-)Oberflächen vor äußeren Umwelteinflüssen zu schützen. Für dieses Vorhaben kann die Fähigkeit der Selbst-Anordnung (Self-Assembly) von Cyclodextrinen angewendet werden. Einerseits werden dabei Kupferoberflächen mit diesen Molekülen für deren Korrosionsschutz versehen und andererseits Edelstahl-Substrate mit einem mit Cyclodextrin modifizierten Polymer, dem sogenannten Polyrotaxan, beschichtet um das darunter liegende Substrat vor äußeren mechanischen Einflüssen wie Kratzern zu bewahren.

Um Kupfer vor Korrosion zu schützen, kann auf schwefelhaltige Cyclodextrin-Derivate zurückgegriffen werden. Dabei soll es wichtig sein die Moleküle aus Wasser abzuscheiden um giftige Lösungsmittel zu vermeiden und die Prozessierbarkeit zu vereinfachen um im Sinne der Nachhaltigkeit zu handeln. Durch Reaktion des Schwefels mit der Kupferoberfläche können funktionelle Kupferoberflächen erhalten werden, die sowohl durch das Cyclodextrin geschützt sind als auch die Möglichkeit bieten, mit dem Wirt Cyclodextrin Wirt-Gast-Chemie zu betreiben. Hierbei können je nach Zustand des Wirt-Gast-Komplexes zum einen Kupferionen freigegeben werden oder zum anderen das Cyclodextrin über Gäste verschlossen werden. Neben der Synthese dieser Thiol- oder Disulfid-Cyclodextrine soll es die Aufgabe sein, die Moleküle durch Self-Assembly auf Kupfersubstrate aufzubringen. Neben dem klassischen spannungslosen Self-Assembly-Verfahren, kann es auch mit der Unterstützung von Potential zu hochstrukturierten Anordnungen der schwefelhaltigen Moleküle kommen. Neben der Applikation der Schichten müssen ebenso Methoden entwickelt werden, diese Schichten nachzuweisen. Bei diesen Schichten, die nur wenige Nanometer Dicke aufweisen, müssen analytische Untersuchungen auf molekularer Ebene durchgeführt werden wie die Schichtdickenmessung per Ellipsometrie oder X-Ray-Photonen-Spectroscopy (XPS). Mittels XPS kann der Bindungszustand vom Schwefel untersucht werden, ob die Moleküle mit der Kupferoberfläche verankert sind. Mittels elektrochemischer Methoden wie der Cyclovoltammetrie oder der Impedanzspektroskopie können die makroskopischen Eigenschaften wie Korrosionsverhalten oder Barrierewirkung untersucht werden.

Neben dem Korrosionsschutz des Kupfers soll es ein weiteres Ziel sein, einen Polyrotaxanlack herzustellen, der auf der einen Seite nach wenigen Minuten Kratzer nach mechanischen Einwirkungen von selbst heilt und auf der anderen Seite robust gegen Wettereinflüsse wie UV-Licht oder Wasser sein soll. Nanopartikel als Verstärkung der Polymermatrix könnten dabei die Härte des Polymersystems erhöhen. Sie haben eine große spezifische Oberfläche, weshalb wenige Mengen ausreichen sollten um der weichen Polymermatrix zu einem harten Material zu verhelfen. Die Heilung soll dabei jedoch nicht von den eingebrachten Nanopartikeln gehindert werden. Das bioabbaubare Cyclodextrin soll Basis für die Herstellung des Polymers, das über Vernetzung der freien OH-Gruppen am Cyclodextrin mit Isocyanaten zu Slide-Ring Gelen werden kann. Die Synthese der Polyrotaxane soll auf Basis von *Kali et al.* weitergeführt werden. Ziel ist es dabei den Auffädungsgrad der Polyrotaxane mit geeigneten Monomeren zu steuern, damit die Selbstheilung des Systems möglichst schnell von statten geht. Es muss zudem die Quervernetzung und die Molmasse gesteuert werden um die Produktausbeute zu erhöhen. Ein Upscaling der Polyrotaxansynthese ist ebenfalls wichtig um das Basispolymer im Industriemaßstab von mehreren hundert Gramm herstellen zu können. Das Basispolymer kann zur potentiellen Produktion eines Autolacks verwendet werden.

3. Monolayer auf Kupfer für dessen Korrosionsschutz

3.1. Kenntnisstand: Self-Assembly-Layer auf metallischen Oberflächen

Self-Assembly ist das autonome Anordnen von Substanzen zu Strukturen ohne menschliches Eingreifen.^[51] Dadurch können metallische Oberflächen zu Wirt-Gast Systemen funktionalisiert oder auch durch molekulare Barrierschichten versehen werden. Schwefelhaltige Moleküle eignen sich dabei als Korrosionsschutz besonders bei den Münzmetallen.^[52–54] Ultradünne bzw. molekulare Beschichtungen werden z. B. durch Chemisorption von Alkanthiolen und Disulfidverbindungen erhalten und werden Self-Assembly-Monolayers genannt. Dabei ist das Schwefelatom kovalent an die Metalloberfläche gebunden und es entsteht somit eine quasi-kristalline hydrophobe Monoschicht.^[55–59] Die Metall-Schwefelbindung ist eine starke kovalente Bindung. Die Bindungsdissoziationsenthalpie für die Silber-Schwefelverbindung beträgt $D_{298}^0 = 216.7 \pm 14.6 \text{ kJ/mol}$, für Gold-Schwefel beträgt die Enthalpie $D_{298}^0 = 253.6 \pm 14.6 \text{ kJ/mol}$.^[60]

Neben kovalenter Bindung, können diese Schwefelverbindungen auch über koordinative oder ionische Wechselwirkung auf dem Metall und auch Metalloxid gebunden sein.^[53] Nach der Schwefelankergruppe folgt der Spacer, welcher meist eine Alkylkette darstellt. Seine Aufgabe ist es, eine gewisse Schichtdicke zu erzeugen und dient gleichzeitig als physikalische Barriere gegen Gase. Am Ende des Spacers kann eine funktionelle Endgruppe angebracht werden, um neue Oberflächenfunktionen einzuführen (s. Abbildung 7).^[53]

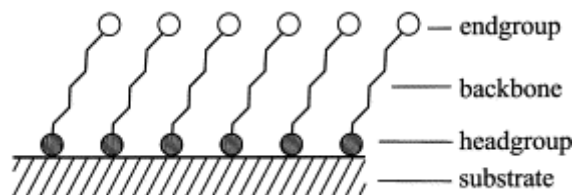


Abbildung 7: Schematischer Aufbau der Monolayers.^[61] Reprinted from Progress in Surface Science, Vol 65, Frank Schreiber, Structure and growth of self-assembling monolayers, 151-257, © 2000, with permission from Elsevier

Alkylsulfide und -disulfide können über verschiedene Methoden Monolayers auf einem Substrat bilden. Einerseits kann sich die Schicht über Adsorption der Moleküle aus der Gasphase über Gasphasenabscheidung entwickeln. Dabei wird das Substrat in einer Ultrahochvakuumkammer über Ionensputtern gereinigt und anschließend über Verdampfung des Alkanthiols auf dem beheizten Substrat abgeschieden.^[61] Eine Abscheidung über einen Stickstoffdurchfluss ist ebenfalls möglich.^[62] Nachteil der Gasphasenabscheidung ist die teure Ultrahochvakuumkammer, mit der jedoch im Vergleich zur Abscheidung in Lösung eine sehr reine und homogene Schicht erzielt werden kann. Bei der Abscheidung der Alkanthiole in Lösung werden diese in einem Lösungsmittel (z.B. Ethanol, Wasser) gelöst und das gereinigte Substrat wird für mehrere Stunden in die Alkanthiollösung eingetaucht.^[63,64] Die Alkanthiole binden an der Substratoberfläche und bilden eine Self-Assembly-Monolayer aus. Whitesides hat über Nacht n-Alkanthiole wie Decanthiol und auch längerkettige wie Docosanthiole auf eine Goldoberfläche sich selbst anordnen lassen.^[65] Er hat dabei festgestellt, sobald die Alkankette länger als zehn C-Atome ist, werden keine dickeren Monolayers erreicht. Es können somit mit längeren Ketten nicht zwingend dickere Monolayers erhalten werden. Ein Vorteil

der Abscheidung in Lösung ist die einfache Handhabung und die niedrigeren Kosten. Der Nachteil ist, dass keine hohe Reinheit/Sauberkeit des Substrats und der Lösung im Vergleich zur Gasphasenabscheidung erzielt werden kann.^[64,66] Es können verschiedene Sulfide wie zum Beispiel Alkylsulfide, Dialkylsulfide und Alkyldisulfide für SAMs eingesetzt werden.^[53,64] Dabei kommt es je nach Sulfid zu unterschiedlichen Bindungsmodi auf dem jeweiligen Substrat, welches in Abbildung 8 dargestellt ist.

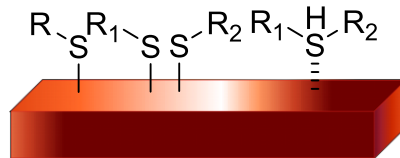


Abbildung 8: Anbindung der Thiole oder Disulfide auf eine (Kupfer)-Oberfläche (links Alkylsulfid, rechts Alkyldisulfide und Dialkylsulfid).

Alkylsulfide binden kovalent nach radikalischer Bindungsspaltung der Thiolgruppe zu einem Schwefelradikal S[•] und H[•] Radikal an das Substrat, besitzen jedoch nur eine funktionelle Gruppe. Um die Anzahl an funktionelle Gruppen zu erhöhen, können Alkylsulfid-Mischungen angesetzt werden, bei denen aber keine homogene Verteilung der jeweiligen funktionellen Gruppe trotz guter Durchmischung erzielt werden kann.^[53] Eine weitere Möglichkeit bilden symmetrische (zwei identische Reste) und asymmetrische (zwei unterschiedliche Gruppen) Disulfide. Bei asymmetrischen Alkyldisulfiden kann eine homogene Funktionalisierung auf molekularer Ebene erzielt werden. Der Nachteil von Alkyldisulfiden ist die schlechte Löslichkeit in Wasser. Speziell bei asymmetrischen Alkyldisulfiden kann ein Gleichgewicht bei dem Binden an das Substrat vorliegen. Dadurch kommt es zu einer Inhomogenität der gebildeten Schicht, da der reaktivere Rest bevorzugt an das Substrat bindet.^[53] Bei Dialkylsulfiden kann eine homogene Verteilung der funktionellen Gruppen auf der Substratoberfläche erreicht werden. Nachteile dieser Verbindungen sind jedoch die schwachen koordinativen Anbindung im Vergleich zu den anderen beiden kovalent gebundenen Sulfiden.^[53]

Eine Möglichkeit um die Wasserlöslichkeit zu erhöhen, können auf Stärke basierende Moleküle sein. Um Silber z. B. vor Korrosion zu schützen wurde neben Cellulosederivaten^[67] auch thiolgruppenhaltiges Cyclodextrin verwendet.^[58,59,68] Maeda et al. synthetisierten ein 6-(2-mercaptoethylamino)-6-deoxy-β-CD (MEA-β-CD) um es zu (kolloidalem) Silber zu geben.^[68] Zur Analyse der Beschichtung wurde eine Silberelektrode mit MEA-β-CD modifiziert und im Anschluss mittels Cyclovoltammetrie analysiert. Es stellte sich heraus, dass die beschichtete Elektrode den Oxidations-Reduktions-Zyklus von [Fe(CN)₆]⁴⁻ verhinderte. Maeda nahm deshalb an, dass die CD-Monoschicht ohne Defekte ist.^[68] Lala et al. untersuchten Gold-Kolloide, die mit Alkanthiol-Ketten bedeckt waren. Auf diese Ketten konnten sich die Cyclodextrine auffädeln.^[69] Mittels UV-Vis-Spektroskopie konnte der Effekt der Auffädelung verfolgt werden.

Neben Kolloiden können auch planare Oberflächen beschichtet werden. Weisser et al. haben thiolierte Cyclodextrin-Derivate auf Gold Oberflächen auf LaSFN9 Substraten abgeschieden. Mittels „Plasmon Surface Polariton“ (Oberflächen Plasmonresonanzspektroskopie) Spektroskopie konnten die Belegungskinetiken bestimmt werden. In folgender Abbildung 9 sind diese Messungen der Cyclodextrin-Derivaten CD(0), CD(10), CD(8) und CDx(10) dargestellt.

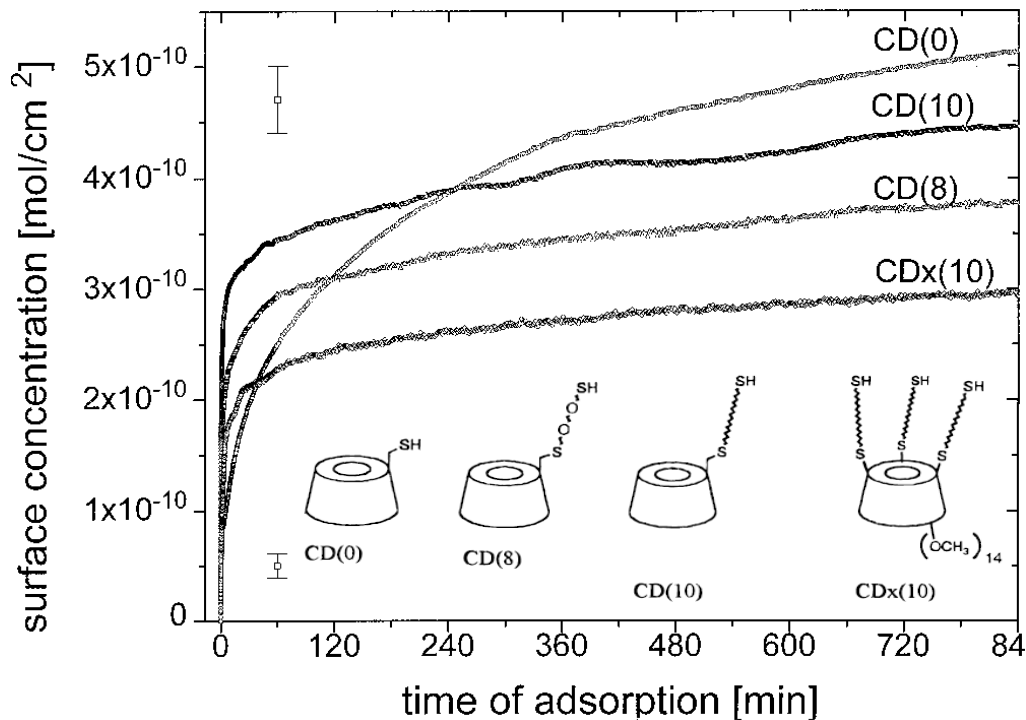


Abbildung 9: Diagramm der in-situ „surface plasmon“ Adsorptions-Kinetikmessungen für $\text{CD}(0)$, $\text{CD}(10)$, $\text{CD}(8)$ und $\text{CDx}(10)$.^[58] Reprinted (adapted) with permission from Weisser et al., The Journal of Physical Chemistry A 1996, 100, 17893-17900, Copyright 1996 American Chemical Society

Die Kinetikmessungen der CD-Derivate zeigen, dass der Konzentrationsanstieg des Thiol-CD-Derivats ohne Spacer ($\text{CD}(0)$) auf der Oberfläche auch nach 840 min weiterhin zunimmt, wo hingegen sich die Oberflächenkonzentration der anderen Cyclodextrin-Derivate erst stark erhöht und nach längerer Zeit weniger stark ansteigt.^[58] Des Weiteren beweisen die Daten im Diagramm, je länger der Spacer der monosubstituierten Derivate ist umso höher ist die Oberflächenkonzentration (Vgl. $\text{CD}(0)$, $\text{CD}(8)$ und $\text{CD}(10)$). Das Derivat $\text{CDx}(10)$ ist als heptasubstituiertes dimethyliertes Cyclodextrin (DIMEB) sterisch zu anspruchsvoll, sodass die Konzentration geringer ist. Die Belegung der Oberfläche erfolgte in allen Fällen als hexagonal dichteste Packung mit einem Belegungsgrad von $\theta_{\text{mono}} = 8.11 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ oder als eine Art „Ziegelstein“-Packung mit $\theta_{\text{mono}} = 1.90 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$.^[58] Neben kovalent gebundenem Cyclodextrin sind weitere Cyclodextrin ebenfalls physisorptiv an die Monoschicht auf Gold gebunden. Diese Cyclodextrine können mit Lösungsmitteln wieder entfernt werden, was auch am Plasmon Signal entnommen werden kann. Dieses sinkt, nachdem die physisorptiv gebundenen Cyclodextrine abgespült worden sind, bis es ein Plateau erreicht, was dann nur noch dem Signal der Monoschicht entspricht. Whitesides berichtet, dass seine Alkanthiol-Monoschichten ohne physisorptiv gebundenen Thiole sind.^[70] Somit hat die Eigenschaft, dass sich Cyclodextrine anordnen einen Einfluss auf Cyclodextrin-SAMs.

Eine weitere Möglichkeit um Cyclodextrin beschichtete Oberflächen zu untersuchen, ist es den Kontaktwinkel eines Wassertropfens zu messen. Je kleiner der Winkel ist umso hydrophiler ist die Schicht. Die hydrophobe Goldschicht wird durch die CD-Tori immer hydrophiler. Weisser et al. beschreiben die Bildung der Monoschicht in drei Schritten. Zunächst orientieren sich die CD ungeordnet auf dem Metall an. Im Anschluss bildet sich die kovalente Bindung zum Metall aus und die CD orientieren sich dadurch um. Im letzten Schritt lagern sich weitere CD mittels Physisorption an

die Monoschicht an. Es wurden dabei im AFM (Atomic Force Microscopy) Spektrum bis zu 40 nm dicke Physisorptionsschichten gefunden.^[58]

Gold und Silber als Edelmetalle sind aufgrund ihrer Stabilität an Luft und in Wasser einfach anzuwenden in der SAM-Technik, da sie nicht schnell in der Luftatmosphäre oxidieren. Aus diesem Grund ist Kupfer als Halbedelmetall besonders interessant um es vor Korrosion zu schützen und im Anschluss dann als billigeres Metall als Gold einsetzen zu können. Industriell gesehen ist das leicht zu oxidierende Kupfer von größerer Bedeutung, z. B. in der Mikroelektronik als Korrosionsschutz komplexer Strukturen oder auch in der lithographischen Strukturierung.^[64] Die Energie für die Kupfer-Schwefelverbindung ist die größte im Vergleich mit Gold und Silber mit $D_{298}^0 = \text{Cu-S } 274.5 \pm 14.6$ kJ/mol.^[60] Somit ist diese Verbindung im Vergleich am stabilsten. Alkylthiole, die eine Cu-S-Bindung eingehen, sind meistens nicht wasserlöslich, so dass die Thiole modifiziert werden müssen. Kupfer wurde bisher noch nicht mit Cyclodextrin-Derivaten versehen.

Andere Organothiole wie Octadecanthiole^[71], Decandithiocarbonsäuren^[72] oder 2-Dodecylpropan-1,3-dithiole^[72] wurden bereits auf Kupfer abgeschieden. Das Kupfer wurde dabei mechanisch poliert und z.B. 16 h in eine 10^{-2} M Organothiollösung gelegt.^[72] Um eine vollständige Belegung sicherzustellen, wurde das Kupfer in eine zweite Organothiollösung gelegt. Um die physisorptiv angebondenen Thiole zu entfernen wurden die Kupferplättchen mit Ethanol gespült. Die Kontaktwinkelmessungen gegen Wasser zeigten, dass die Schicht hydrophober wurde, je weniger Defekte die Monoschicht aufwies.

3.2. Kenntnisstand: Abscheidung von organischen Schwefelverbindungen unter einem elektrischen Potential

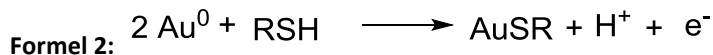
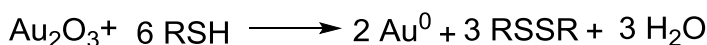
Neben der passiven Abscheidung kann aber auch durch Anlegen einer Spannung das „Self-Assembly“ unterstützt werden. Ein Vorteil der sogenannten „electro-assisted“ SAM ist es, dass die Zeit für eine Abscheidung deutlich auf wenige Minuten verkürzt werden kann und eine Vororientierung der Moleküle durch Anlegen eines elektrischen Feldes erreicht werden kann.^[64] Vor allem eine gemischte Schicht aus mehreren Organothiolen kann durch Anlegen einer Spannung erreicht werden, mittels passiver SAM ist dies weniger möglich.^[64,73,74] Alkanthiole wie z.B. Decanthiol scheiden sich nach folgender Formel 1 ab.^[73]



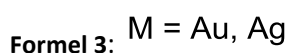
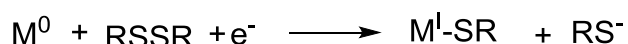
Formel 1: M = Au, Ag

Paik et al. beschreiben, wenn sie in eine Lösung aus Acetonitril und LiClO_4 eine Decanthiollösung (Endkonzentration 1 mM, Acetonitril) auf Substrate wie Gold und Silber geben, wechselt das Anfangspotential zu negativeren Werten, wenn das Thiol adsorbiert ist. Bei Ausbildung der Metall-Schwefelbindung werden Elektronen frei, was einer Oxidation entspricht (s. Formel 1). Alkylthiole können somit bei deutlich höherem Potential als 0 V abgeschieden werden. Um Alkylthiole mittels Potential abscheiden zu können, muss ein positives Potential angelegt werden. *Ron* und *Rubenstein* hat +1.45 V für die Abscheidung von Octadecylthiol ($\text{C}_{18}\text{-SH}$) in einer Ethanol/ LiClO_4 Lösung auf oxidiertem Gold an.^[75] Sie oxidieren das Goldsubstrat zu Au^+ bei 1.45 V in Ethanol/ LiClO_4 vor und ohne das Potential zu wechseln scheiden sie Octadecylthiol (3 mM Zugabe zur vorhandenen Lösung) auf dem Substrat ab. Das Gold wird durch die Bindung zum Schwefel reduziert. Der Mechanismus der

Thiolabscheidung funktioniert somit auch auf oxidierten Substraten. Zuerst muss eine Reduktion des Metalloxids passieren. Dies geschieht aufgrund der Disulfidbildung der Thiole. Weiteres freies Thiol in Lösung kann dann auf dem frisch reduzierten Gold abgeschieden werden (s. Formel 2).



Neben Ellipsometrie diente der Kontaktwinkel zur Untersuchung der Qualität der Schicht. Wenn hingegen Dipropyldisulfid zur Ausgangslösung gegeben wird, werden positive Spannungen gemessen. Disulfide verhalten sich genau umgekehrt wie Thiole bei der Monolayerbildung (s. Formel 3):



Es werden oft deutlich negativere Elektrodenpotentiale benötigt von z.B. -1.5 V (gegen ges. Kalomel) um Dialkyldisulfide zu reduzieren.^[73] Disulfide benötigen zunächst Elektronen um die Disulfidbindung zu brechen und können im Anschluss erst abgeschieden werden.^[76] Wenn bei Disulfidverbindungen das Potential bei 0 V gehalten wurde, wurden negative Ströme (kathodische Ströme) gemessen. *Ron* und *Rubenstein* haben neben Octadecanthiol auch versucht Dioctathioldisulfid (C18S)₂ auf oxidiertem Gold untersucht. Der Mechanismus um Disulfide abzuscheiden ist ein reduktiver Schritt und kann bei positivem Potential und oxidierten Oberflächen nicht stattfinden. Die Abscheidung des Disulfids war auf oxidiertem Substrat deshalb nicht erfolgreich.

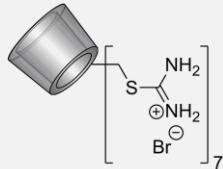
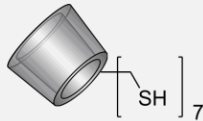
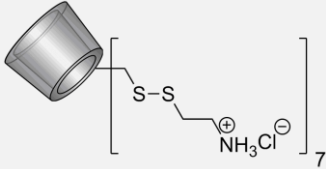
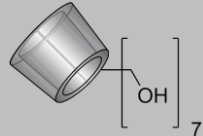
Neben Gold und Silber, kann auch Kupfer unter Potential beschichtet werden. *Petrovic et al.* haben in einem Potentialbereich von -0.2 bis -0.9 V mit 100 mV/s, also mittels einem Cyclovoltammetrischen Scans, 1 mM Dodecanthiol (DDT) oder Octadecanthiol (ODT) in 0.1 M LiClO₄ in Ethanol Kupferelektroden abgeschieden.^[77] Nicht nur Thiole, auch Dithiole und Thiolcarbonsäuren wurden auf Kupfer bei konstantem negativen Potential abgeschieden. *Maho* hat neben Tetradecanthiol (RSH), auch ein 2-Dodecylpropan-1,3-dithiol (R(SH)₂) und eine n-Tetradecandithiolcarbonsäure (RS₂H) auf einer Kupferfolie (15 x 10 mm) abgeschieden.^[64] Nach Politur der Kupferfolie wurde eine elektrochemische Reinigung für 10 min bei -1.8 V vs. Ag/AgCl in einer 0.05 M Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP)/DMF Mischung vor die Abscheidung geschaltet. In die vorhandene Lösung wurde im Anschluss das entsprechende Thiol gegeben (Endkonzentration an Thiol: 0.01 M). Das Potential wurde bei -1.2 V für 10 min gehalten und die Kupferfolie nach Abscheidung erneut in ein Ultraschallbad mit Ethanol für 10 min gelegt um die physisorbierten Moleküle abzutrennen. Zur Analyse von Self-Assembly Schichten wurden X-Ray Photoelektronen Spektroskopie (XPS, Kohlenstoff- und Schwefelsignale wurden nachgewiesen), Kontaktwinkel-messungen und Cyclovoltammogramme in einer 0.1 M NaOH-Lösung mit einer Scanrate von 20 mV/s (Potentialbereich: 0.3 V bis -1.0 V) durchgeführt. Bei einer vollständigen Belegung mit Thiol Molekülen sollten die Redoxreaktionen des Kupfers unterdrückt werden. Eine Unterdrückung der Signale ist vorallem bei dem Dithiol R(SH)₂ zu sehen. Das abgeschiedene Disulfid zeigt bei der Abscheidung mittels Potential noch Ströme im negativen Scan bei -700 mV, was für eine unvollständige Belegung spricht.

Über die Modifizierung von Kupferoberflächen mit Cyclodextrin gab es bislang noch keine Veröffentlichung. Deshalb soll im Folgenden darüber berichtet werden. Es wurden ebenfalls bisher keine Ergebnisse veröffentlicht, in denen in wässriger Lösung positiv geladene schwefelhaltige Moleküle auf Kupfer abgeschieden wurden. Vorwiegend Ethanol oder giftige Lösungsmittel wie Dimethylformamid wurden verwendet um Thiole oder Disulfide abzuscheiden. Um vor allem Disulfide abscheiden zu können, werden Potentiale verwendet, die die Hydrolyse des Wassers zur Folge hätten. Aus diesem Grund werden geladene Disulfide getestet, die bereits bei niedrigeren Potentialen abgeschieden werden können, ohne der Hydrolyse des Wassers ausgesetzt zu sein. Weder Kupfer als Substrat noch die elektrolytische Abscheidung von Cyclodextrinen wurde bisher veröffentlicht. Ebenso wurden keine wasserlöslichen Moleküle mit Unterstützung von Potential auf Kupfer abgeschieden. Cyclodextrin ist im Vergleich zu Benzotriazol oder Benzolthiol nicht giftig und damit ein geeigneter Kandidat als ungiftigen Korrosionsschutz.

3.3. Synthese von wasserlöslichen Schwefelverbindungen zur Beschichtung

Folgende Moleküle wurden zur Abscheidung auf Kupfer ausgesucht und gegebenenfalls synthetisiert (kursiv geschrieben). In Tabelle 2 sind die verwendeten CDs-Derivate und wasserlöslichen Disulfide zu finden.

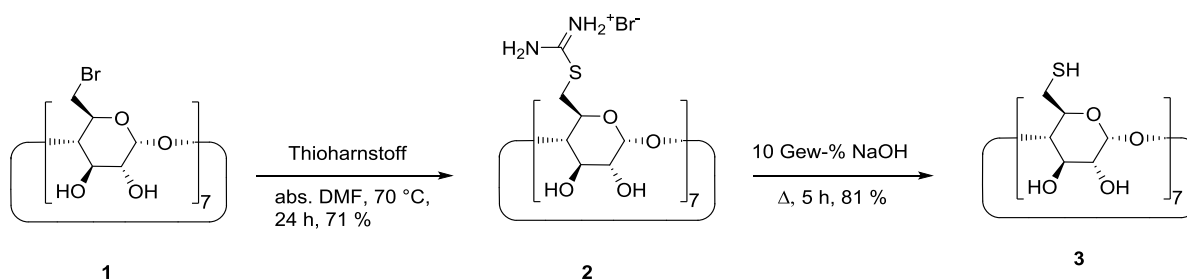
Tabelle 2: Übersicht der verwendeten oder synthetisierten (Cyclodextrin-)Derivate

CDs	Derivat	Strukturformel
<i>Wasserlösliches Schwefelderivat</i>	2	
<i>Wasserunlösliches Thiol</i>	3	
<i>Wasserlösliches Disulfid</i>	5	
Nullprobe	β-CD	

Disulfide	Derivat	Strukturformel
wasserunlöslich/Ethanol löslich	2-Mercaptopyridin	
Wasserlösliches Disulfid	4	
Wasserlösliches Disulfid	9	

3.3.1. Herstellung der Vorstufen

Alkylthiole, die eine Cu-S-Bindung eingehen, sind meistens nicht wasserlöslich, so dass die Thiole modifiziert werden müssen. Um Cyclodextrine (CDs) zu wasserlöslichen Schwefelverbindungen umsetzen zu können, müssen zuerst Thiolgruppen eingeführt werden (s. Schema 4).



Schema 4: Syntheseroute von Verbindung 3.

Zur Synthese des Heptathiol- β -CDs wurde zunächst das Hepta-brom- β -CD **1** nach Literatur von *Chmurski et al.* hergestellt (s. Schema 4, Herstellung erfolgte durch D. Hero, AK Wenz).^[78] Das Hepta-thiouronium- β -CD **2** wurde ebenso nach Literatur hergestellt und zunächst mit guter Ausbeute von 71 % isoliert.^[57] Dazu wurde das Brom-CD **1** mit Thioharnstoff umgesetzt. Verbindung **2** kann als wasserlösliches β -CD interessant sein um es in Wasser auf Kupfer abscheiden zu können. Das Thioronium- β -CD wurde im Anschluss mit Natronlauge zum Thiol hydrolysiert (Ausbeute 81 %).

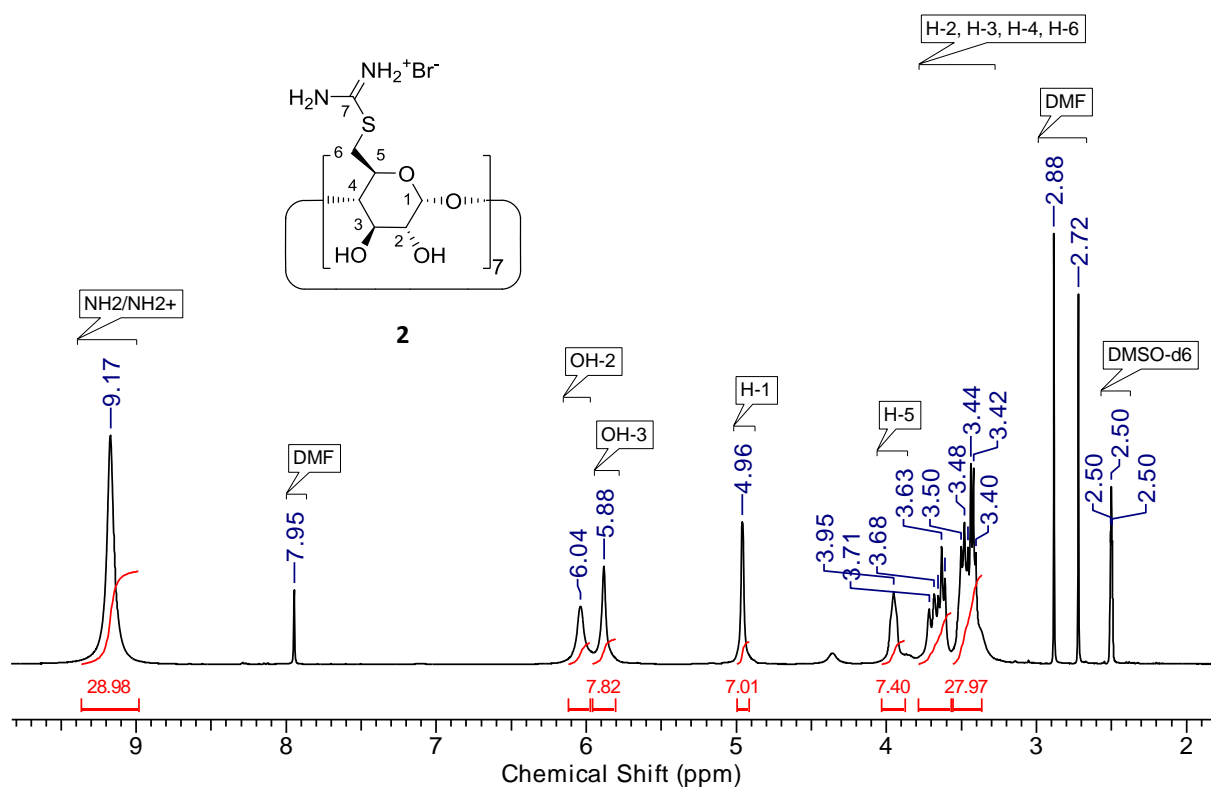
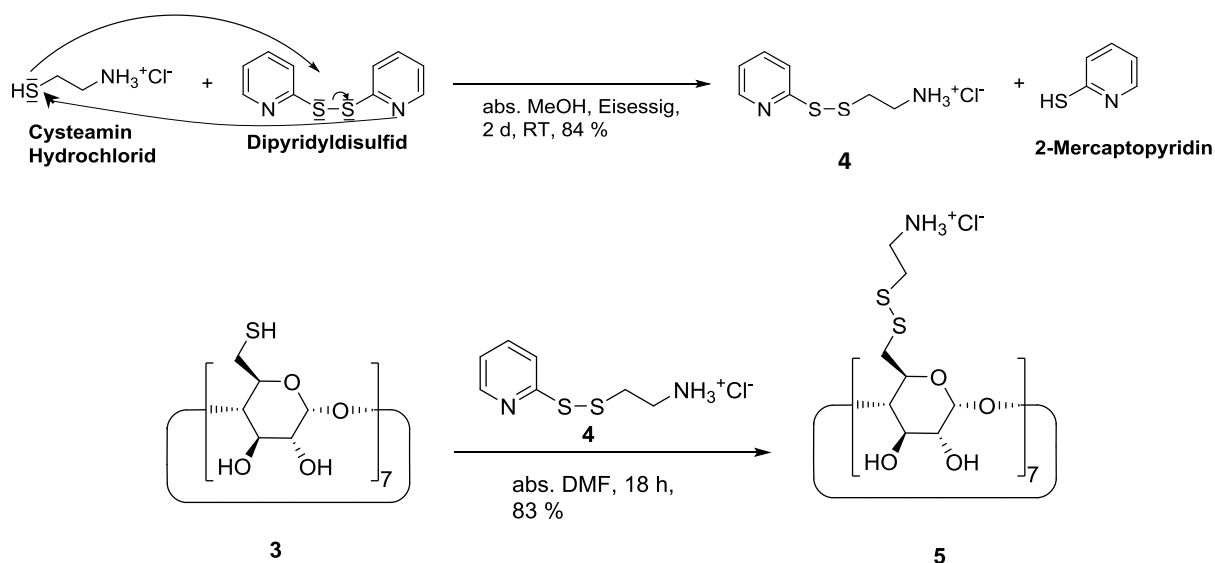


Abbildung 10: ^1H -NMR-Spektrum (Ausschnitt, DMSO- d_6 , 400 MHz) von Verbindung **2**.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt den vollständigen Umsatz zu Verbindung **2** (s. Abbildung 10, Ausbeute 71 %). Als Referenz wird das scharfe anomere Protonensignal (bei 4.96 ppm, H-1) auf eine Integration von 7 gesetzt. Die restlichen Signale konnten mittels HH-COSY zugeordnet werden. *Rojas et al.* haben hingegen die Verbindung **2** nicht isoliert, sondern direkt mit KOH zum Heptathiol- β -CD (Ausbeute 85 %) verseift.^[56] Das Protonenspektrum von Verbindung **3** beweist, dass die Thioroniumgruppe vollständig abgespalten wurde (s. Abbildung 103, Experimenteller Teil, das Signal der Ammoniumgruppen bei 9.17 ppm ist verschwunden). Das Heptathioronium-CD **2** ist wasserlöslich, das Thiol **3** hingegen nicht. Es ist mäßig in Ethanol und gut in DMF oder DMSO löslich.

3.3.2. Herstellung wasserlöslicher Hepta-disulfid- β -CDs

Um ein wasserlösliches beschichtungsfähiges CD-Derivat **5** zu erhalten, wurde ein asymmetrisches Disulfid **4** (Pyridin-2-disulfid-cysteaminy) synthetisiert.^[79] Damit dieses Disulfid gebildet werden kann, greift die Thiolgruppe von **3** im Sinne einer Disulfid-Metathese an (s. Schema 5).

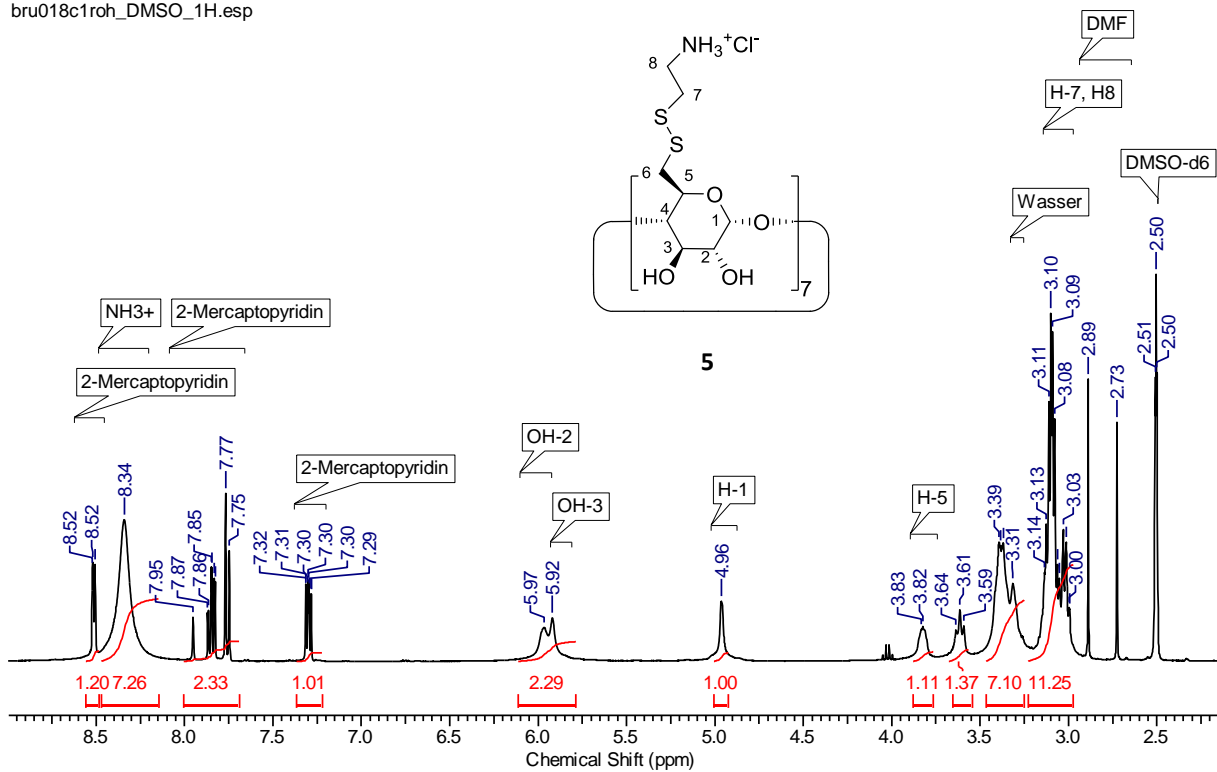


Schema 5: Syntheschema von Verbindung 5.

Das Disulfid **4** wurde durch Reaktion von *Van der Vlies* übernommen.^[80] Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung des Pyridin-2-thions. Die Ausbeute von 84 % stimmt mit der Literaturausbeute von ebenfalls 84 % überein. Die Spektren von Verbindung **4** sind ebenso konvergent mit der Literatur.

Das Roh-¹H-NMR-Spektrum zeigt neben der Verunreinigung an Pyridin-2-thion die Signale der Verbindung **5** (s. Abbildung 11). Die Signale des Pyridinrings sind bei 7.7 ppm und 7.3 ppm zu finden. Um das Pyridin-2-thion abzutrennen, wurde neben Ultrafiltration und Umfällen in polaren Lösungsmitteln (aprotisch: Aceton und protisch: Methanol), auch eine weitere Art der Filtration (KrosFlo®, TFF Tangentiale Fluss Filtration) getestet. Verbindung **5** konnte nur erfolgreich via TFF (1 kDa Membran, KrosFlo®, Wasser) gereinigt werden.

bru018c1roh_DMSO_1H.esp



bru018c1.1_nCF_21.08.15_DMSO_1H.esp

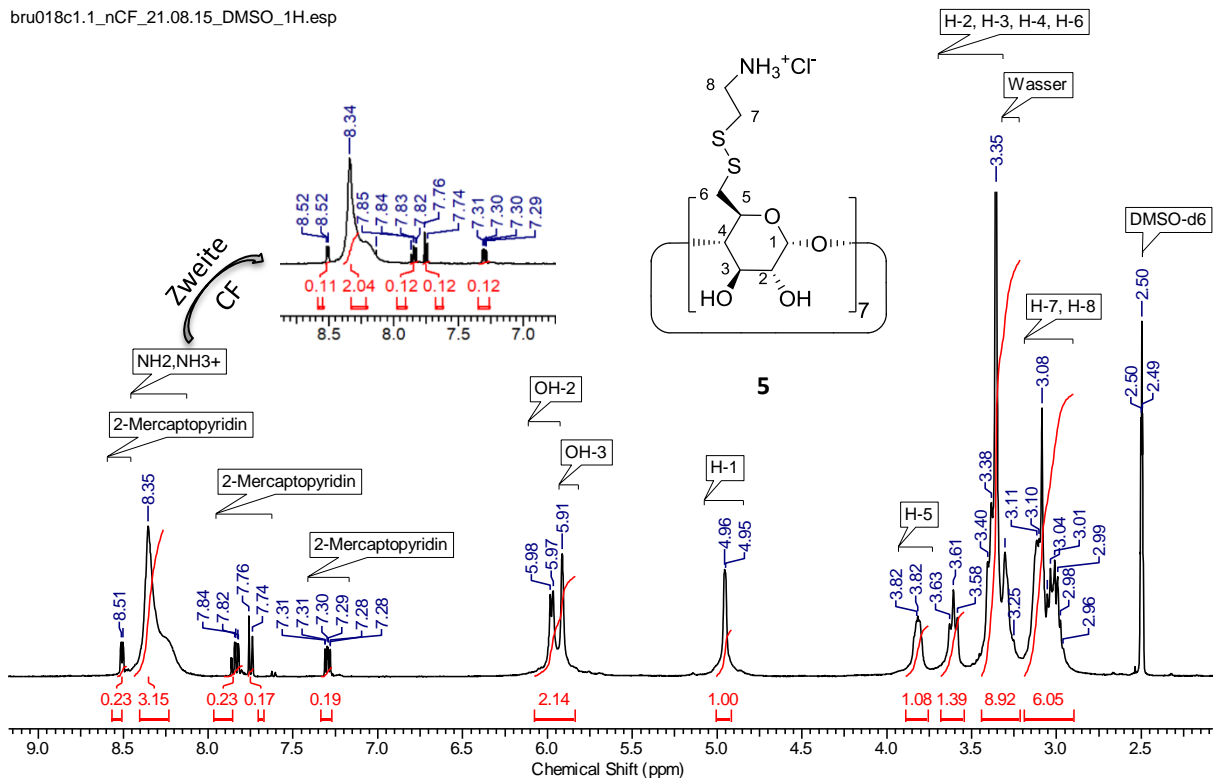


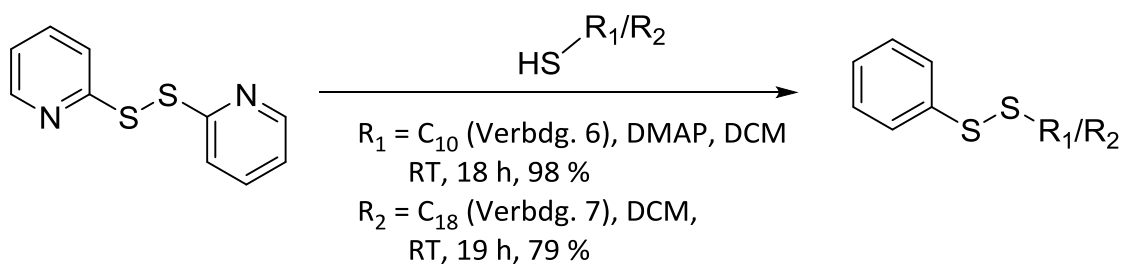
Abbildung 11: ¹H-NMR-Spektren (DMSO, 400 MHz) von Verbindung 5 (oberes Spektrum vor Reinigung, unteres Spektrum nach Reinigung mittels Crossflow).

In Abbildung 11 ist das Protonenspektrum vor (oberes Spektrum) und nach (unteres Spektrum) der Reinigung mittels KrosFlo zu finden. Im unteren gereinigten Produkt sind nun noch 19 % Nebenprodukt Pyridinthion vorhanden. Vorher war genauso viel Nebenprodukt wie gewünschtes CD

5 zu finden. Eine erneute, zweite Reinigung konnte die Menge an Pyridinthion ein wenig erniedrigen auf ca. 12 %. Disulfide zersetzen sich mit der Zeit, da Disulfide licht-, wärme- und luftempfindlich sind.^[81,82] Das Disulfid **5** wird mit der Zeit abgebaut (im Protonenspektrum erkennbar, dass das anomere H-Atom verbreitert wurde). Die Disulfidbindung trennt sich und es kommt zur Abspaltung der Disulfidbindung. Deshalb wurde **5** nach einmaliger KrosFlo Reinigung zur Bildung der SAMs eingesetzt. Das Disulfid **5** ist bis zu einer Konzentration von 50 mM in Wasser löslich. Das Heptothiol **3** ist nicht wasserlöslich und löst sich mäßig in Ethanol (trübe Lösung bereits bei 10 mM in Ethanol), aber sehr gut in aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid (DMF). Das Derivat **5** kann als wässriges Beschichtungsmaterial verwendet werden, was im Sinne der Grünen Chemie ist.

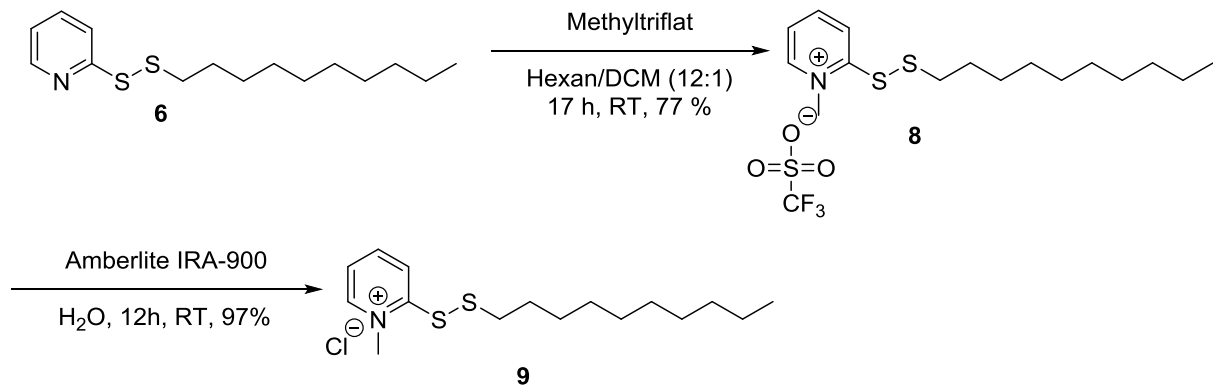
3.3.3. Herstellung wasserlöslicher Alkyl-Pyridin-Disulfide

Nach bekannter Synthese nach *Park et al.* wurde aus Dipyridyldisulfid und Decanthiol mit 98 % Ausbeute das farblose Öl 2-(Decyldisulfanyl)pyridin (**6**).^[83] Die Ausbeute konnte dabei von 92 % auf 98 % verbessert werden. Neben einer C10-Kette, wurde auch ein C18-Disulfid hergestellt (**7**). Dies hat den Grund, dass je länger die Alkylkette an der Disulfidbindung ist, umso dichter können sich die Alkylketten anordnen.^[84] Nach *Lee et al.* wurde das Dipyridyldisulfid mit Octadecanthiol zum wachsartigen 2-(Octadecyldisulfanyl)pyridin **7** mit 79 % Ausbeute erfolgreich umgesetzt.^[85] Die Ausbeute konnte von 44 % (laut Literatur) auf 79 % erhöht werden. Beide Reaktionen sind in folgendem Schema vereint (s. Schema 6).



Schema 6: Synthese von Verbindung 6 und 7.

Aufgrund des langen Alkylrestes sind beide Moleküle (**6** und **7**) nicht wasserlöslich und bilden Tröpfchen in Wasser (Tenside). Auch nach Zusatz von Salzsäure, um den Pyridinring zu protonieren, konnte das Molekül nicht in Wasser gelöst werden. Erst in konzentrierter Salzsäure konnte das Molekül gelöst werden, der Pyridinring wurde durch die starke Säure protoniert (pK_s -Wert (**6**) < 2). Konzentrierte Salzsäure als Lösungsmittel ist weniger geeignet um die Moleküle z.B. „electro-assisted“ abzuscheiden, da Chlorgase bei Anlegen von Spannung entstehen können. Aus diesem Grund wird der Pyridinring durch Überführung in ein methyliertes Pyridiniumion dauerhaft kationisiert. *Barton* hat ein gemischtes Disulfid mit Methyltriflat umgesetzt und es kam dabei ausschließlich zur Methylierung des Pyridinrings.^[86] Nach *Barton* wurde somit das Pyridin Derivat **6** methyliert. Mit einer guten Ausbeute von 77 % konnte das Decyldisulfidpyridiniumtriflat **8** isoliert werden (s. Schema 7). Das Salz 2-(Decyldisulfanyl)pyridinium **8** war nicht wasserlöslich, was wohl an dem hydrophoben Triflatgegenion liegt. Aus diesem Grund wurde das Triflat gegen Chlorid ausgetauscht (**9**, Herstellung von Mike Nadig im Zuge der Projektarbeit 2018, s. Schema 7).^[87,88]



Schema 7: Synthese des methylierten Disulfids 9.

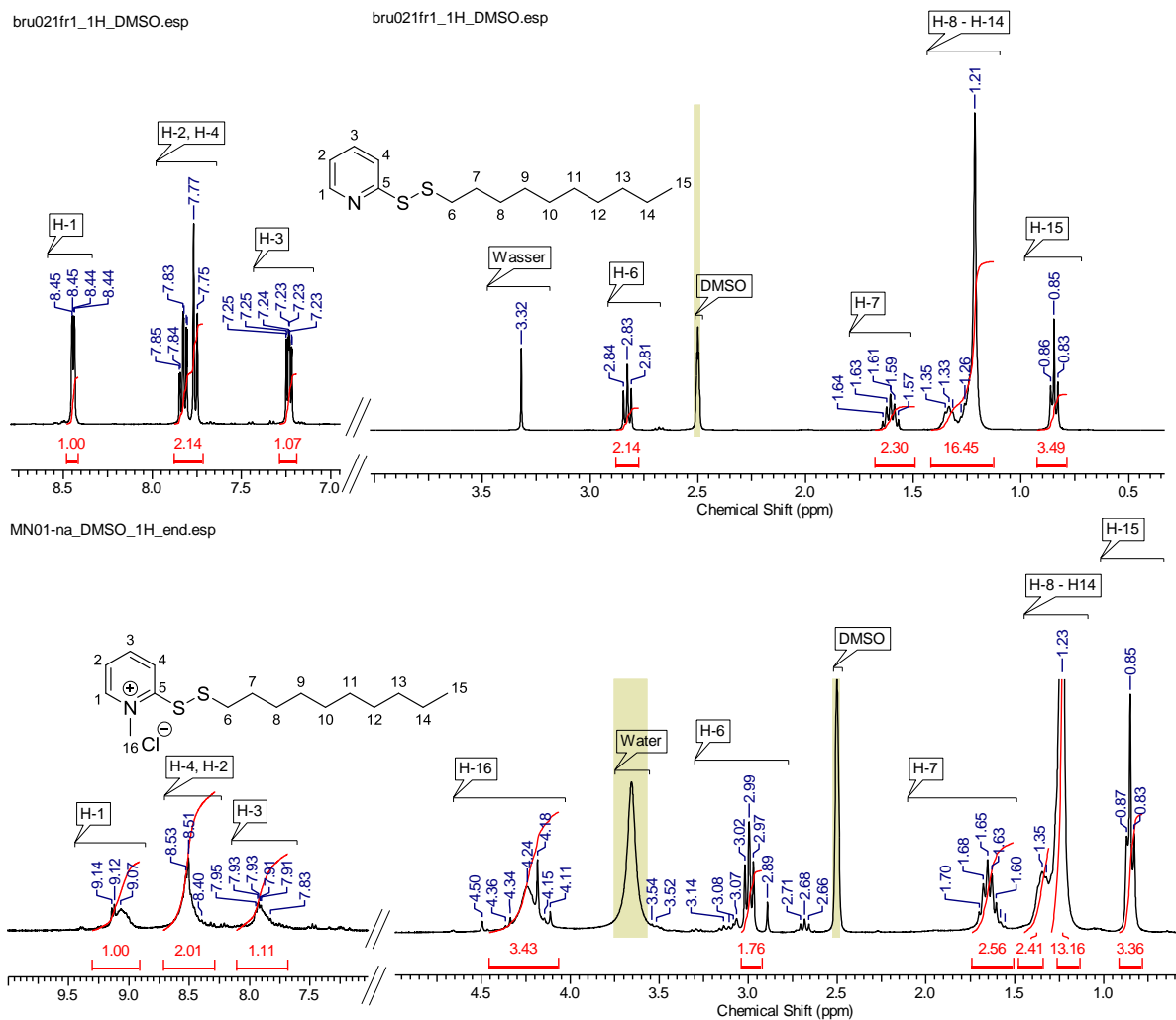


Abbildung 12: ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, DMSO-d₆) der Verbindung Pyridin-S-S-Decyl (6, oben) und Pyridiniumchlorid-S-S-Decyl (9, unten).

In Abbildung 12 sind die beiden Protonenspektren im Vergleich dargestellt. Im Aromatenbereich sind die Protonen des methylierten Pyridinrings Tieffeld verschoben. Die Protonen in der Nähe der Methylgruppe (H-1 und H-2, H-4) haben sich von 8.5 ppm, 7.8 ppm zu 9.1 ppm und 7.9 ppm

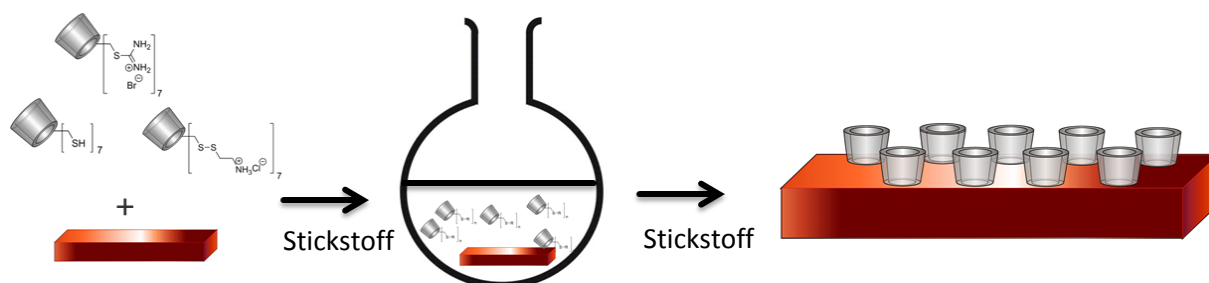
verschoben. Im unteren Spektrum in Abbildung 12 ist ein weiteres Signal bei 4.2 ppm der neu eingeführte Methylgruppe zu finden.

Nach Anionenaustausch des Triflats gegen Chlorid war das Molekül **9** vollständig in Wasser löslich und kann somit wässrig auf Kupfer wie **2,4** und **5** abgeschieden werden.

3.4. Erzeugung der Beschichtungen und visuelle Kontrolle

3.4.1. Spannungslose SAM auf Kupferplatten

Um die mit CD beschichteten Kupfersubstrate zu erhalten, wurde das (polierte/gereinigte) Substrat in die Lösung an Cyclodextrin gelegt und nach 30 min, über Nacht oder nach ca. 24 h aus der Lösung entfernt und mit dem Lösungsmittel (s. Tabelle 3) abgewaschen und unter Schutzgas gelagert (s. Schema 8, Zeitpunkte s. 139, s. Tabelle 49). Bei dem Prozess wurde sich dabei an *Love et al.* und *Weisser et al.* orientiert.^[53,58,59] Der Waschvorgang wurde durchgeführt um die nicht kovalent gebundenen CDs zu entfernen.

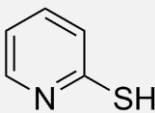
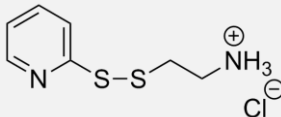
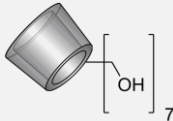
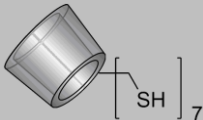
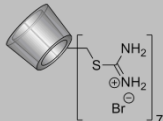
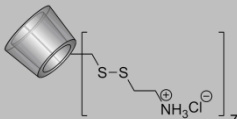


Schema 8: Schema zur Herstellung von Self-Assembly Schichten aus CD auf Kupfer.

In Tabelle 3 sind die verwendeten CDs-Derivate und Blindprobenmoleküle zu finden.

Neben den derivatisierten CDs Heptathioronium- (**2**, wasserlöslich), Heptathiol- (**3**, wasserunlöslich) und Heptadisulfid- β -CD (**5**, wasserlöslich) wurde auch natives β -CD eingesetzt (s. Tabelle 3). β -CD wurde als Nullprobe ausgewählt um zu untersuchen, ob sich auch ein natives CD ohne Schwefelgruppen auf Kupfer abscheiden lässt und an das Kupfer bindet. Das Disulfid ohne CD wurde ebenfalls als Referenz verwendet um zu sehen, ob es sich ähnlich wie ein CD anordnet oder es zu dichten Schichten auf dem Kupfer führt.

Tabelle 3: Übersicht der abgeschiedenen (Cyclodextrin-)Derivate

	Derivat	Strukturformel	Lösungsmittel
Nullprobe	2-Mercaptopyridin		Wasser
Nullprobe	4		Wasser
Nullprobe	β -CD		Wasser
Wasserunlösliches Thiol	3		DMF/Ethanol
Wasserlösliches Schwefelderivat	2		Wasser
Wasserlösliches Disulfid	5		Wasser

Das Heptathiol wurde zunächst aus einer ethanolischen Lösung abgeschieden unter ähnlichen Bedingungen wie *Nelles et al.* etabliert hat^[59] Da die Löslichkeit von **3** in Ethanol schlecht ist, wurde **3** in DMF gelöst. In DMF ist **3** vollständig löslich und es konnte auf dem Kupferblech abgeschieden werden. Das Kupferblech war danach etwas dunkler geworden und der metallische Glanz hat abgenommen (s. Abbildung 13). Durch die CDs scheint das Licht wohl mehr zu streuen.

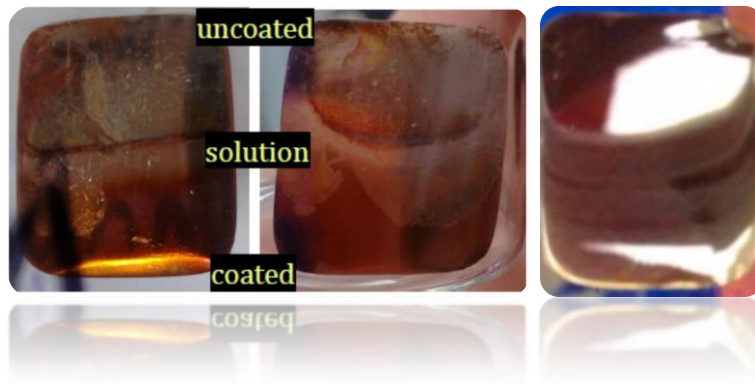


Abbildung 13: Halb beschichtetes poliertes Blech, oben unbeschichtet, unten beschichtet mit Verbindung 3 (0.01 M Thiol-CD, 26 h), nur poliertes Blech (Foto, rechts).

Auch das CD 2 zeigte diese Farb- und Glanzänderung nach Abscheidung (s. Abbildung 14). Der Kupferglanz ist verschwunden und das Kupfer erscheint matt.

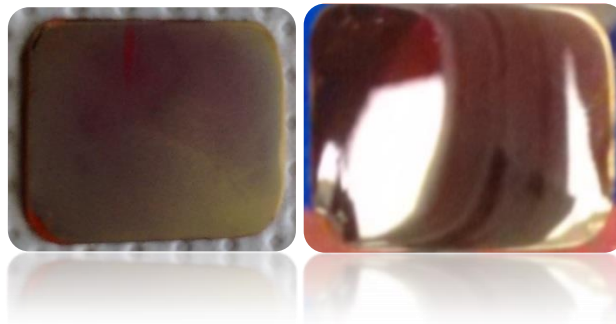


Abbildung 14: Poliertes Blech nach Beschichtung mit Thioronium-CD 2 links, poliertes Blech (unbeschichtet) rechts.

Im IR-Spektrum kann untersucht werden, ob sich eine Schicht auf dem Kupfer gebildet hat (s. Abbildung 15). Wenn nun die Messungen des unbehandelten Kupfers mit Kupferplättchen mit **2** verglichen werden, sind Peaks für die NH-Schwingung und CH-Schwingungen zu sehen (bei ca. 3000 cm^{-1} und 1500 cm^{-1}). Bei ca. 3700 cm^{-1} sind auch die OH-Streckschwingungen der CDs zu sehen.

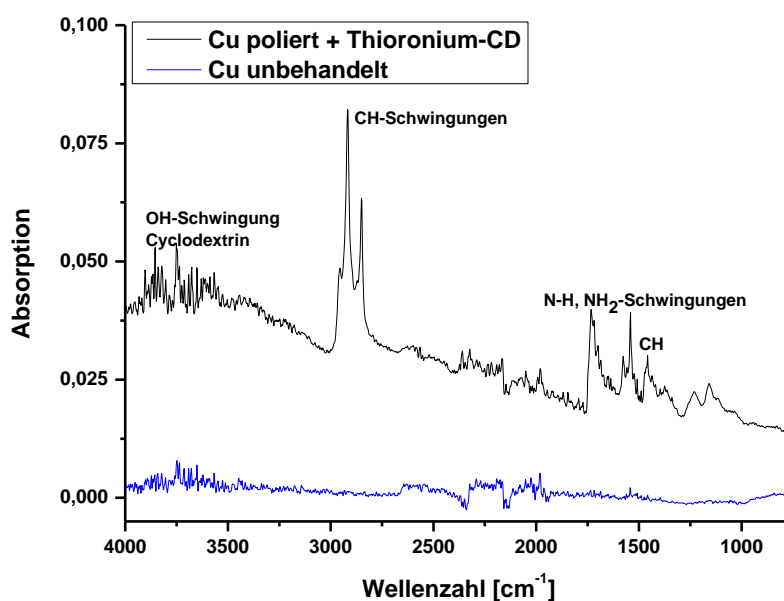


Abbildung 15: FT-IR-Spektrum eines polierten Kupferblechs und mit Thioronium-CD 2 beschichteten Kupfer.

Auf unpolierten Blechen ist der Farb- und Glanzunterschied bei dem Disulfid-CD **5** nicht zu erkennen, die SAM-Schicht benötigt längere Zeit um sich zu bilden und zudem eine oxidfreie Oberfläche benötigt (s. Abbildung 16). Wiederum konnte mit der Disulfidsubstanz **4** und 2-Mercaptopyridin (Blech s. Abbildung 16) auch auf unpolierten Blechen eine Farbveränderung festgestellt werden. Verbindung **4** wurde ebenfalls abgeschieden, um zu sehen, ob sich Disulfide generell abscheiden lassen. Mit der Abscheidung von dem wasserlöslichen Disulfid **5** konnte keine Farbveränderung beobachtet werden. 2-Mercaptopyridin wurde ausgewählt, da es bei der Reaktion zum Produkt **5** anfällt und durch seinen Pyridinring und freie SH-Gruppe auch abscheiden lassen kann.

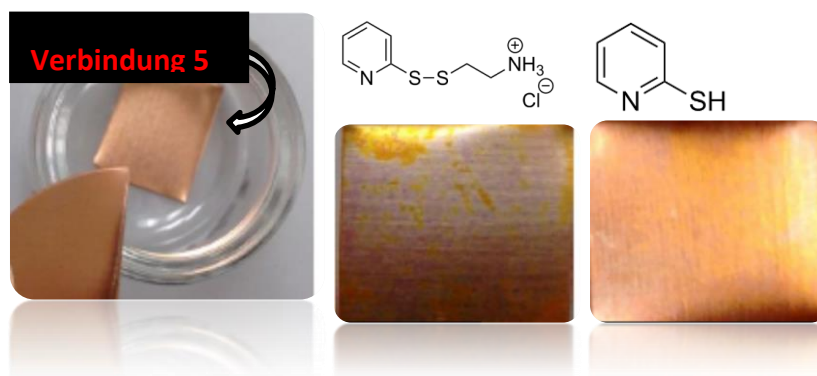


Abbildung 16: Unpolierte Bleche (linkes Bild) nach Abscheidung von **5 (18 h, linkes Bild, viereckiges Plättchen), **4** (18 h, mittig) und 2-Mercaptopyridin (18 h, rechtes Blech), jeweils 0.01 M in Wasser gelöst.**

Die Farbveränderung könnte auch ein Maß für die Dicke der Monoschicht sein. Die Dicke kann mit Hilfe der Ellipsometrie ausgewertet werden. Ellipsometrie misst den Polarisationszustand des Lichtes, welches von der Oberfläche reflektiert wird. Der Polarisationszustand kann mittels des Reflektionskoeffizientes ρ nach folgender Gleichung bestimmt werden (s. Formel 4).

Formel 4: $\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\psi) e^{i\Delta}$

Wobei R_p und R_s Fresnel Reflektionskoeffizienten für parallel- und senkrecht-polarisiertes Licht und ψ und Δ die gemessenen Winkel sind. Die zu untersuchende Probe muss sehr plan und glatt sein, um nicht Streuung durch die Rauheit der Oberfläche zu messen.

Ein poliertes und im Anschluss halb beschichtete Blech (aus 0.01 M Thiol-CD **3** Lösung in DMF, Abbildung 13) mittels Ellipsometrie untersucht (Mehrwinkelspektralellipsometer). *Liu et al.* schieden ebenfalls das Hepta-thiol-CD auf Gold ab und um die Monoschicht zu untersuchen, verwendeten auch sie Ellipsometrie.^[89] Sie haben für die Höhe eines CD mit einer SH-Gruppe an der primären Seite des CDs 1 nm angenommen. Das halbbeschichtete Blech hat nach 26 h in DMF eine Schichtdicke an CD von 19 nm (ca. 19 CD-Tori) erreicht. Somit ist nach 26 h mehr als eine Monoschicht erreicht.

Die anderen Derivate Disulfid **4** und CD-Disulfid **5** könnten ebenfalls mittels Ellipsometrie untersucht werden um die Schichtdicke zu erfahren.

Da Kupfer schnell an Luftatmosphäre oxidiert wurde auch ein Kupferdraht statt eines Plättchens verwendet. Um zu sehen, wie lange es dauert bis eine geschlossene Schicht an CD auf Kupfer entsteht, wurde 1 min, 30 min und 24 h ein frisch abgeschnittener Kupferdraht (3 cm Drahtlänge, davon 1 cm Ummantelung entfernt) in **3** Lösungen mit dem CD beschichtet. Die Enden des freiliegenden Kupferdrahtes wurden in Wachs getaucht um Randeffekte zu vermeiden.

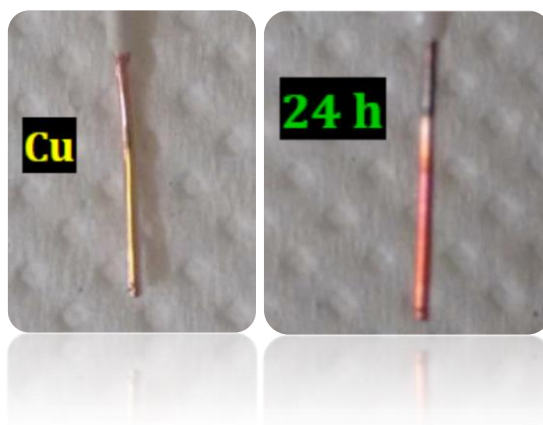


Abbildung 17: Kupferdrähte vor (Cu) und nach 24h Beschichtung mit Thiol-CD **3 (0.01 M).**

Wie bei Abbildung 17 zu sehen ist, ist auch hier eine Farbänderung wie auch bei den Blechen (s. Abbildung 13, Abbildung 14 und Abbildung 16) zu sehen. Somit ist die Farbänderung auch ein Maß für die Abscheidung. Die Färbung änderte sich deutlicher, je länger der Kupferdraht in der CD **3** Lösung war. Der Kupferdraht wurde ebenfalls mit den Disulfiden **4** und **5** beschichtet, da der Draht eine oxidfreiere Ausgangsoberfläche bietet als die planaren Substrate.

3.4.2. SAM mittels Potentialabscheidung von wasserlöslichen Thioronium- und Disulfidverbindungen (Verbindung 2, 4 & 5) bei kleinen negativen Potentialen

Die beiden geladenen Cyclodextrine **2** (Thioronium-CD) und **5** (Disulfid-CD) wurden jeweils in Wasser gelöst und unter negativer Spannung abgeschieden. Um einen ungefähren Potentialbereich abschätzen zu können, wurde eine 0.0025 M **5** Lösung mit einem Cu-Blech als AE vermessen (s. Abbildung 18). Es wurden 5 Zyklen in einem Bereich von -0.001 V zu -1 V (vs. RE) gescannt. Im ersten Zyklus wurde bei ca. -0.5 V ein Reduktionspeak gefunden, der pro Zyklus aber immer kleiner wurde. Dieser könnte eventuell zu dem freien CD **5** gehören. Eventuell könnte dies für eine Abscheidung sprechen, da die Ströme weniger wurden und es somit zu einer Schicht auf dem Kupfer gekommen sein könnte. Das Disulfid könnte somit zunächst gespalten und anschließend reduziert, jedoch nicht mehr oxidiert worden sein. Sonst wären der Reduktionspeak und Oxidationspeak äquivalent.

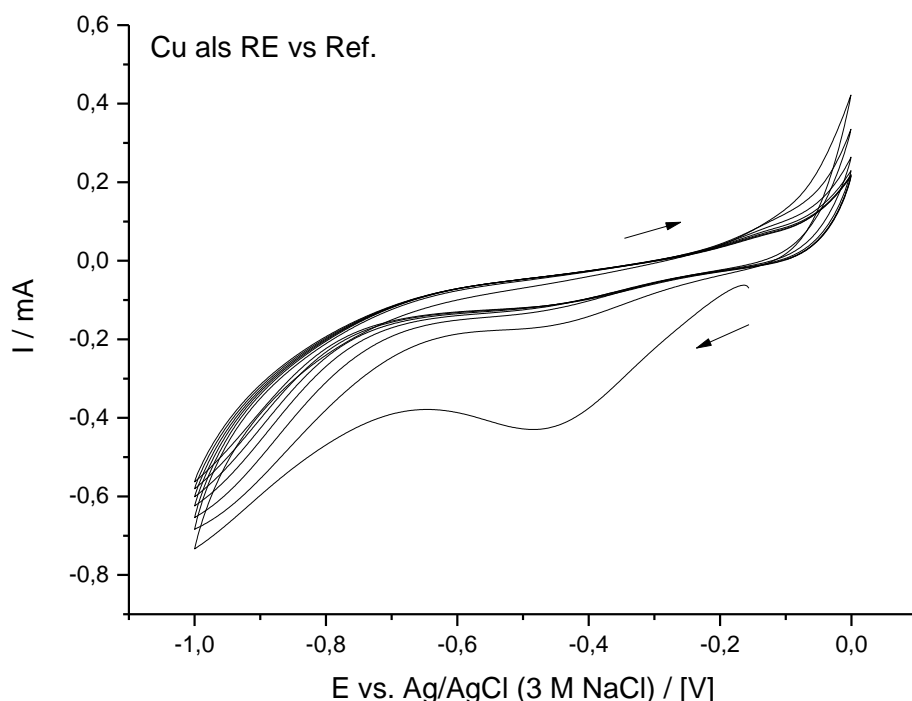


Abbildung 18: Cyclovoltammogramm Disulfid **5**, AE: Cu-Blech, GE: Pt-„Knäul“ (23 cm²), RE: Ag/AgCl 3 M NaCl (0.209 V vs. NHE), OCP, $v = 100$ mV/s, Scan 0 - 1 V, Zyklen 10.

Mit der Thioronium-Verbindung **2** wurde ebenfalls mit Kupfer als AE ein Testbereich von -0.5 V bis 0.5 V vollzogen (s. Abbildung 19). Hier wurde ein Reduktionspeak bei -0.3 V gefunden, der jedoch nicht pro Zyklus abnahm. Dies kann für eine längere Zeit sprechen, bis sich **2** abscheiden lässt. Oder die Verbindung wird zu gleichen Maßen reduziert und oxidiert.

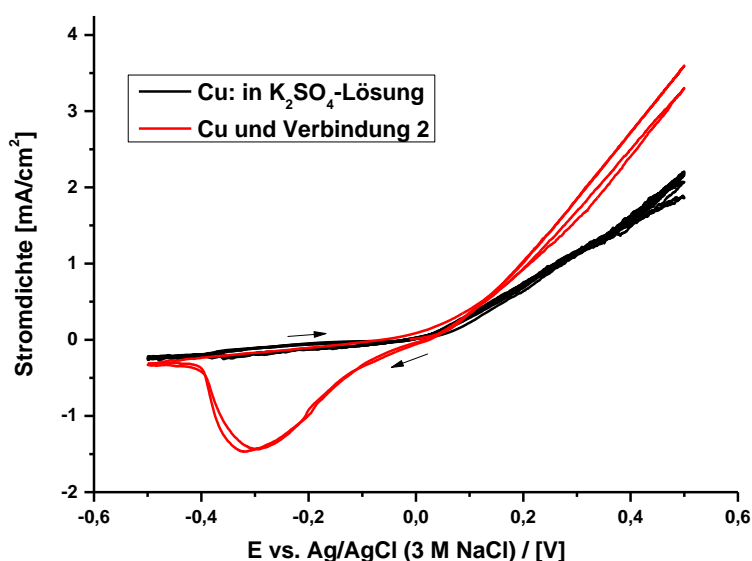


Abbildung 19: Cyclovoltammogramm Thioroniums-CD **2**, AE: Cu-Blech, GE: Pt-„Knäuel“ (23 cm²), RE: Ag/AgCl 3 M NaCl (0.209 V vs. NHE), OCP, $v = 100$ mV/s, Scan -0.5 – 0.5 V, **2 von 2 Zyklen**, 10 von 10 zyklen.

Das Kupferblech wurde vor jeder Abscheidung in einer Zitronensäurelösung elektrolytisch gereinigt (3.5 wt.% s. Exp. Teil; freies Kupfer $\phi=14$ mm, Rest mit Tape versehen) und im Anschluss mit Wasser und Ethanol gewaschen. Das Thioronium-CD **2** wurde bei konstanten -0.5 V oder bei -1 V (vs. Ag/AgCl (3 M NaCl)) abgeschieden, gereinigt, getrocknet und der Kupferdurchmesser wurde auf 5 mm verkleinert um Randeffekte bei der Abscheidung zu vermeiden. Es wurden auch deutlich höhere Spannungen wie -2 und -3 V angewendet, wo also die Hydrolyse des Wassers stattfindet. Dabei zersetzte sich nur das Molekül **2** und es fiel ein Wasser Niederschlag aus. Das Disulfid **5** wurde ebenfalls bei -0.5 V und einem Cyclovoltammetrie Scan (-0.1 V bis -0.001 V, $v = 100$ mV/s) abgeschieden. Dabei wurde eine Oberflächenveränderung bei dem CV-Scan zu erkennen, was bei der passiven SAM nicht zu erkennen war (s. Abbildung 16) Die Modellverbindung **4** wurde ebenfalls bei diesen negativen Potentialen abgeschieden. Verbindung **4** ist ein Disulfid und sollte bei negativen Spannungen auf oxidfreiem Kupfer abscheidbar sein. Bei Disulfiden ist es wichtig, dass das Kupfer oxidfrei ist, da Elektronen benötigt werden um die Disulfid Brücke zu spalten. In Tabelle 4 ist eine Übersicht der angewendeten Potentiale und Konzentrationen.

Tabelle 4: Übersicht der electro-assisted SAMs auf Kupferplatten bei unterschiedlichen Zeiten und Potentialen

Konzentration Molekül	Spannung CV/konst.	Zeit [min]
0.01 M 2	-0.5	10
	-0.5	1
	-1	10
	-0.5	30
0.0014 M 5	-0.5	10
	-0.5	1+1
	-0.5	2
0.0025 M 5	CV:	5 Zyklen
	Anfangspotential: von -1V → -0.001V	
0.01 M	-0.5 V	1 oder 10
&	-0.1 V	10
Konz.variationen		
4		

Im nächsten Schritt wurde die Belegungsdichte der Kupferbleche mittels Cyclovoltammetrie und Impedanzspektroskopie untersucht (Messung in einer Ferrocyanidlösung). Je höher die Belegungsdichte ist, desto niedriger sollte der Stromfluss sein bzw. desto höher sollte der Widerstand der Schicht auf dem Kupfer sein. Bei vollständiger Belegung wird kein Stromfluss bzw. werden deutliche höhere Widerstände als unbeschichtetes Kupfer erwartet. Ferricyanid ist ein großes Molekül, welches nicht in die Kavität des CDs passt und somit keinen Kontakt mit der Elektrodenoberfläche finden kann, wenn eine dichteste Schicht an CDs auf der Elektrode vorherrscht.

3.5. Impedanz- und Cyclovoltammetrische Messungen als quantitative Untersuchung der spannungslosen und electro-assisted SAMs

Bei der Cyclovoltammetrie (CV, s. Experimenteller Teil, Kapitel 6.4, S. 136) lassen sich elektrochemische Reaktionen untersuchen. Dabei wird zur Messung eine 3-Elektrodenschaltung verwendet, wobei eine Spannung zwischen Arbeits (AE)- und Referenzelektrode(RE) mit der Zeit variierend angelegt wird (Dreiecksspannung, Scanrate in mV/s). Die resultierenden fließenden Ströme werden zwischen Gegen (GE)- und Referenzelektrode (RE) gemessen. Kommt es zu einer Oxidation oder Reduktion an der Elektrodenoberfläche, welche als Peak in einem

Cyclovoltammogramm dargestellt werden kann. *Bozna et al.* haben für ein mit CD beschichtetes Goldsubstrat Kaliumhexacyanoferrat als Redoxpaar genommen, da dieser Komplex nicht in die Kavität des CDs passt und auch nicht korrosiv auf die Schicht wirkt.^[90] Wenn das Kupfer also vollständig belegt ist, sollten keine Ströme mehr gemessen werden, da das Redoxpaar keine Möglichkeit mehr hat an die Kupferoberfläche zu gelangen. Aus diesem Grund wurden die in dieser Arbeit hergestellten Substrate, die mit thiolgruppenhaltigen CDs beschichtet sind, zunächst in einer Kaliumhexacyanoferratlösung untersucht.

3.5.1. Etablierung der Analytlösung

Um zu sehen, wo der Reduktions- und Oxidationspeak des Redoxpaares $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ liegen, wurde als Arbeitselektrode ein Pt-Draht, als Gegenelektrode eine Pt-„Knäul“-Elektrode (23 cm^2) und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode (in 3 M NaCl (0.209 V vs. NHE)) verwendet. Die Gegenelektrode muss eine deutlich größere Oberfläche als die Arbeitselektrode und dies wird durch Knäulung des Drahtes erreicht. Bei dieser Konfiguration ist das Redoxpaar bei 0.18 V und 0.27 V zu finden (s. Abbildung 20). Die langsame Scangeschwindigkeit von 10 mV/s wurde gewählt, um die vor allem langsamen Elektronenprozesse zu sehen.

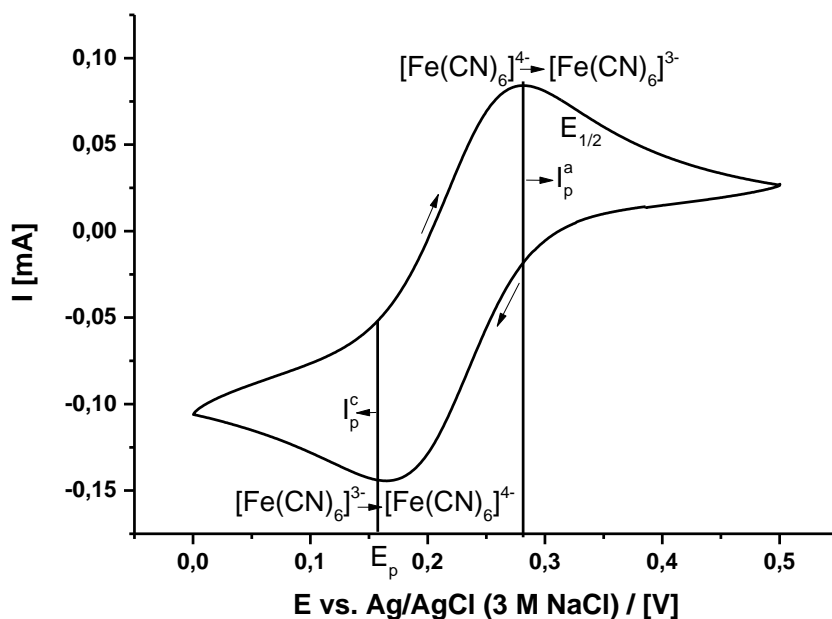


Abbildung 20: Cyclovoltammogramm Kurve für die reversible kathodische Reduktion des Komplexes zu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ mit anschließender anodischer Oxidation des Komplexes zu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; AE: Pt-Draht, GE: Pt-„Knäul“ (23 cm^2), RE: Ag/AgCl 3 M NaCl (0.209 V vs. NHE); wässriger Elektrolyt: 10 mM, 0.1 M Kaliumsulfat, OCP, $v = 10 \text{ mV/s}$, Zyklus 6/6.

Bei einer reversiblen, ungehinderten Redoxreaktion wird bei Umkehr des Potentials ein Strompeak mit umgekehrtem Vorzeichen und gleicher Intensität erhalten, der aus der Rückreaktion des Produkts resultiert. Bei ausreichend hoher Differenz zwischen Halbstufenpotential und Umschaltpotential besitzen die Peakpotentiale einen Abstand von $58/n \text{ mV}$ ($n = \text{Anzahl der Elektronen}$) zueinander. Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ geht aus dem Mittelwert der beiden Peakpotentiale hervor (s. Abbildung 20). In dem Fall des Ferri/Ferrocyanid Komplexes sind die beiden

gemessen Ströme I_p^a/I_p^c bei 1, was für ein reversibles Redoxpaar spricht. Die Halbstufenpotentialdifferenz liegt bei ca. 90 mV. Das Redoxpaar ist somit eher quasireversibel. Zudem kann Sauerstoff in der Lösung einen Einfluss auf die Kinetik des Redoxpaares haben und die Differenz zwischen den Peaks vergrößern.

Für Kupfer wurde eine ähnliche Anordnung verwendet: der Platindraht wurde durch den Kupferdraht ersetzt; die Gegenelektrode und Referenzelektrode wurden gleich behalten. Der Elektrolyt bestand ebenfalls aus 10 mM Ferricyanid- und 0.1 M Kaliumsulfatlösung. Bei 10 mV/s wurde ein CV erhalten, wo keine deutlichen Reduktions- oder Oxidationspeaks des Redoxpaares zu sehen waren (s. Abbildung 21). Die gemessene Stromstärke von ca. 1 mA ist deutlich höher als mit der Platin-AE (0.06 mA). Die höhere Stromstärke kann somit auf mehr Elektronenprozesse deuten, wie z.B. Kupferoxidation. Zudem wurde das CV von 0 bis 0.5 V gemessen und bei diesem positiven Potential wird das Cu^0 zu Cu^{2+} oxidiert und geht in Lösung. Somit wurde nur das Kupfer oxidiert, die Elektrode löst sich auf.

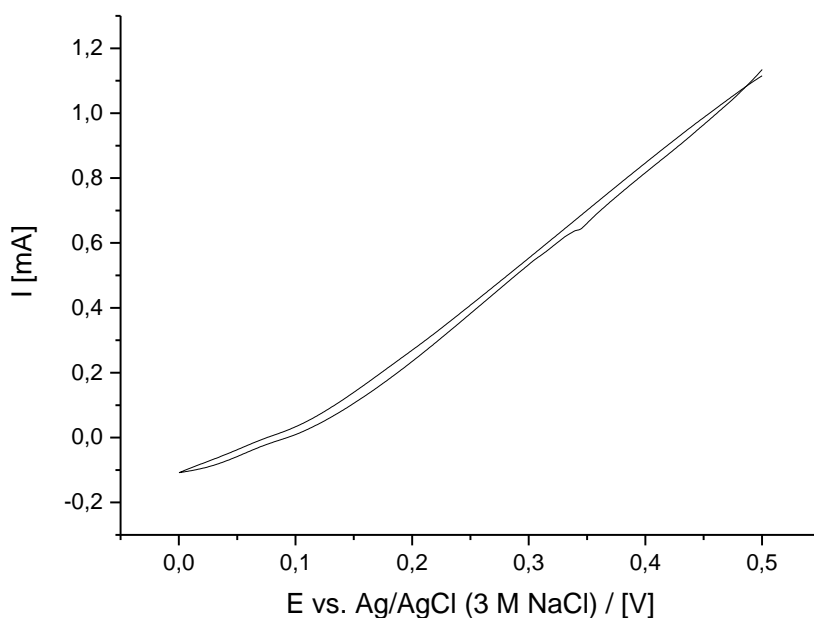


Abbildung 21: Cyclovoltammogramm Cyanoferat-Komplex, AE: Cu-Draht, GE: Pt-„Knäul“ (23 cm²), RE: Ag/AgCl 3 M NaCl (0.209 V vs. NHE); wässriger Elektrolyt: 10 mM Cyanoferat-Komplex, 0.1 M Kaliumsulfat, OCP, $v = 10$ mV/s, Zyklus 1/1.

Um eventuell die eher langsame Reaktion der Kupferoxidation zu umgehen, wurde eine schnellere Scangeschwindigkeit (von 10 auf 50, 100, 250 auf 500 mV/s) eingestellt. Mit 100 mV/s wurde vorwiegend die Redoxreaktion des Redoxpaares beobachtet; die Kupferoxidation unterdrückt (d.h. die Oxidation ist eine langsamere Redoxreaktion) und das Redoxpaar (Peaks bei 0.04 V und 0.3 V) konnte dargestellt werden (s. Abbildung 22). Alle anderen Scanraten waren entweder zu langsam, so dass Oxidationsprozesse des Kupferdrahtes detektiert wurden oder zu schnell so dass das Redoxpaar keine Zeit hatte zu reagieren. Bei höherem Spannungsvorschub/Scanrate v kann sich die Diffusionsschicht nicht schnell genug neu einstellen, so dass der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche mit steigendem Scanrate ansteigt

Neben der Scanrate wurde auch die Konzentrationen des Redoxpaares und des Leitelektrolyten optimiert. Es stellte sich heraus, dass 0.1 M für das Redoxpaar und die geringere Leitsalzkonzentration (0.01 M Kaliumsulfat) die beste Lösung war. Als Leitsalz wurde auch Kaliumchlorid und 0.01 M Salpetersäure^[90] getestet, aber beide Cyclovoltammogramme der Elektrolyten zeigten keine Peaks des Redoxpaares, die Kupferoxidation war zu dominant. In Abbildung 22 ist ebenso ein Cyclovoltammogramm zu sehen, was ohne Redoxpaar in der Lösung gemessen wurde. Hier sind die Kupferoxidationen und -reduktionen zu sehen. Literaturwerte für die Kupferpotential (V gg. Ag/AgCl (3 M NaCl)) sind $\text{Cu}/\text{Cu}^{\text{II}}$ 0.131 V, $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$: -0.05 V, $\text{Cu}/\text{Cu}^{\text{I}}$: 0.311 V und $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0$: -0.25 V sind auch in diesem CV vertreten.

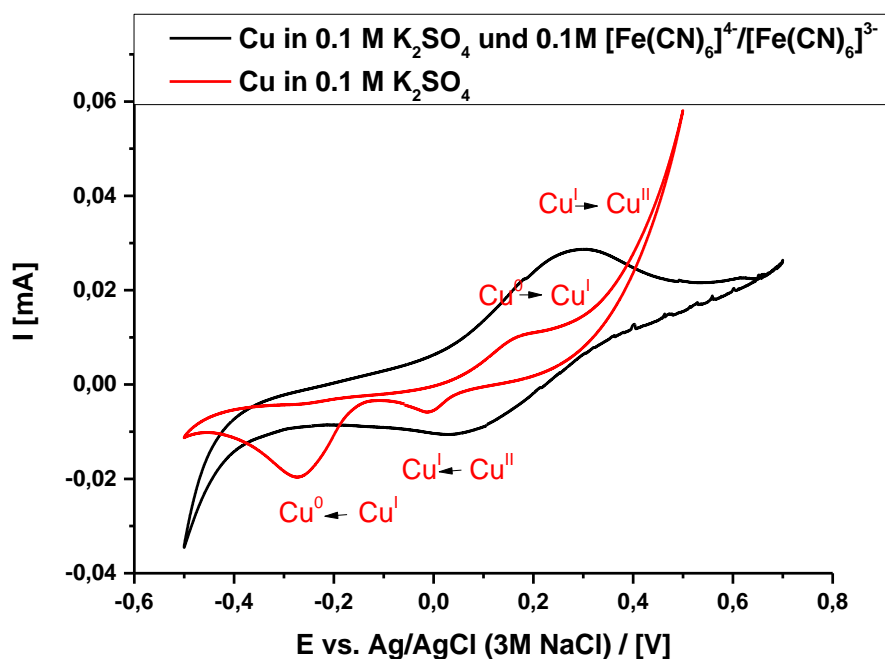


Abbildung 22: Cyclovoltammogramm Cyanoferrat-Komplex, AE: Cu-Draht, GE: Pt-„Knäul“ (23 cm²), RE: Ag/AgCl 3 M NaCl (0.209 V vs. NHE); wässriger Elektrolyt: 0.1 M Cyanoferrat-Komplex, 0.01 M Kaliumsulfat, OCP, $\nu = 10$ mV/s, Zyklus 1/1.

3.5.2. Cyclovoltammogramme von beschichteten Kupferblechen und Kupferdrähten

Nach Beschichtung wird der Draht in die Lösung aus Kaliumsulfat und Ferricyanid getaucht und mittels 3-Elektrodenschaltung wird ein CV aufgenommen.

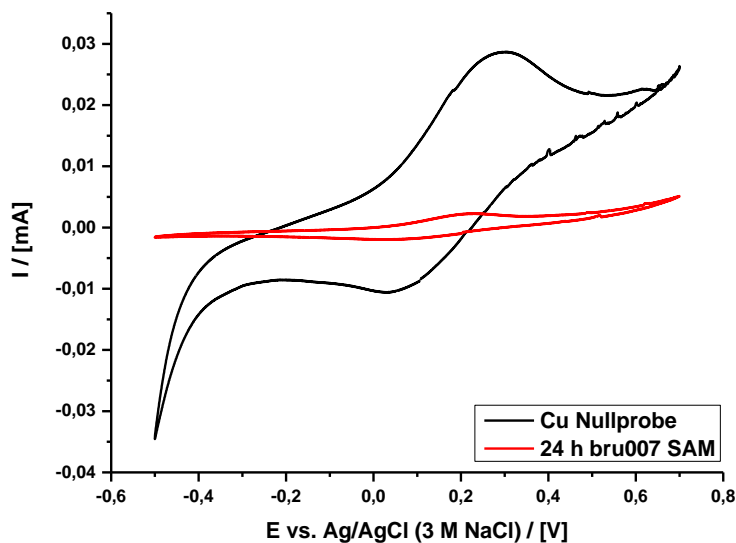


Abbildung 23: Beschichteter (24 h Verbindung 3, rot) und unbeschichteter (schwarz) Kupferdraht in 0.1 M Ferricyanid; 0.01 M Kaliumsulfat Lösung, $v = 100 \text{ mV/s}$, 85 % Ladung wurde durch CD unterdrückt, Zyklus 2/4.

Es wurde ein Kupferdraht 24 h mit 3 beschichtet um diesen mit einer Scanrate von 100 mV/s messen zu können. Für die beste Konfiguration (Kupferdraht: 24 h Beschichtung unter Schutzgas, CV in 0.1 M Ferricyanid, 0.01 Kaliumsulfatlösung, 100 mV/s) sind in Abbildung 23 die beiden Cyclovoltammogramme (beschichtet und unbeschichtet) dargestellt.

Um den Belegungsgrad (bzw. Restladung) Y für den Kupferdraht zu bestimmen, wird nach folgender Formel vorgegangen:

$$\text{Formel 5: } Y = 1 - \frac{\text{Integral Probe} \left(\frac{\text{mA}}{\text{s}} \right)}{\text{Integral Nullprobe} \left(\frac{\text{mA}}{\text{s}} \right)} * 100 \%$$

Der Quotient aus dem Integral der Probe und der Nullprobe wird dabei als „Restladung verstanden“. In Abbildung 24 ist das Strom-Zeit-Diagramm zu Abbildung 23 zu finden. Es wird immer der letzte Zyklus der Reduktion oder Oxidation der jeweiligen Messung integriert (s. Oxidationsbereich schraffierter Bereich in Abbildung 24). Es wird nur der Reduktionszyklus betrachtet, da im Oxidationszyklus noch die Kupferoxidation eine Rolle spielt. Durch Auftragung der gemessenen Stromstärke pro Zeit und anschließender Integration der Fläche war im Vergleich beschichtet zu unbeschichtetem Kupferdraht 85 % weniger Ladungsmenge („Charge“ vom Reduktionspeak) gemessen worden.

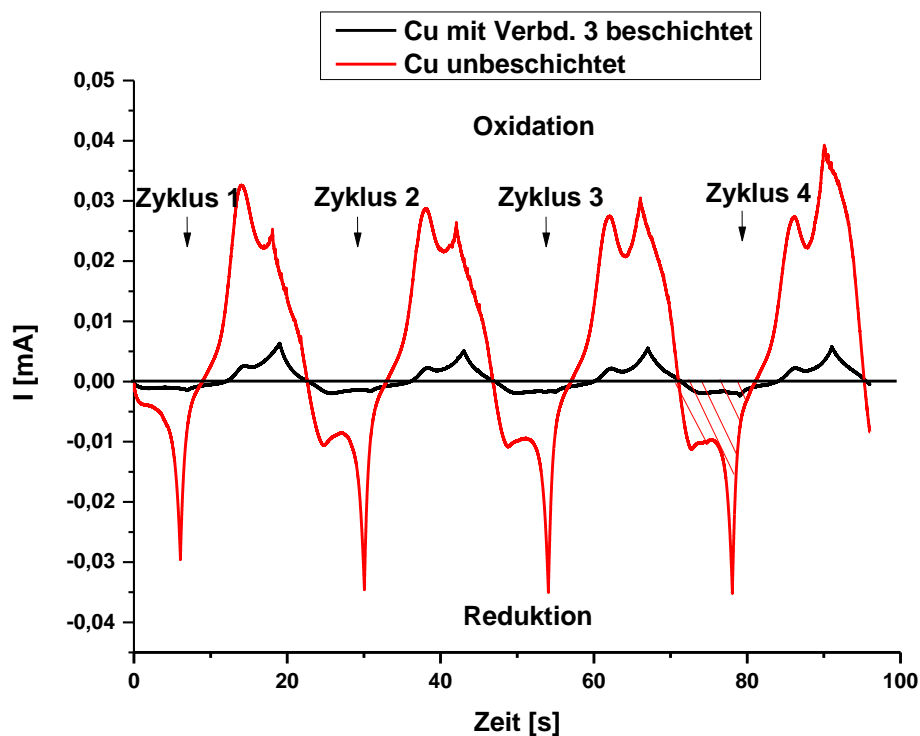


Abbildung 24: Strom-Zeit Diagramm des mit Thiol 3 beschichteten Drahtes, der Reduktionsbereich ist schraffiert.

Somit beträgt die Belegung mit Thiol-CD **3** auf der Elektrode 85 %. Die Oxidation und Reduktion des Redoxpaares konnte somit erfolgreich unterdrückt werden. Eine Zeitabhängige Belegung wurde ebenfalls untersucht. Zudem wurde der Draht nach Entfernung der Isolierung mit Ethanol und Aceton gereinigt und im Anschluss erst in die Assemblylösung getaucht. In Abbildung 25 sind Cyclovoltammogramme der Drähte nach einer Minute, 30 min und 24 h Beschichtung in **3** Lösung (0,01 M in DMF, $v = 10$ mV/s) dargestellt. Als Vergleich ist auch eine Messung eines Kupferdrahtes ohne CD in der Ferricyanid/Kaliumsulfatlösung zu sehen. Je länger sich der Kupferdraht in der Lösung befand, also je länger sich die SAM bilden konnte, desto weniger Stromstärke wurde gemessen und daraus folgend dichter gepackt war die (Mono)Schicht auf dem Kupferdraht.

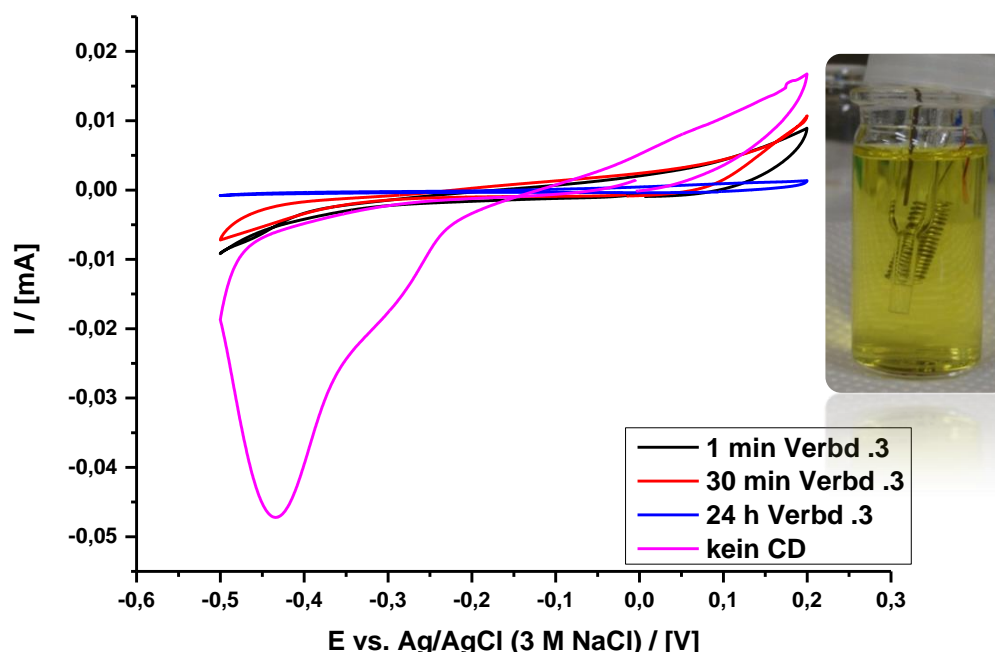


Abbildung 25: Übersicht der Cyclovoltammogramme der beschichteten Kupferdrähte, nach 1 min, 30 min und 24 h, 0.1 M K_2SO_4 , 10 mM Ferricyanidlösung, $v = 10$ mV/s, Zyklus 2/4.

In Tabelle 5 sind die Belegungsgrad für die Beschichtungen zu finden. Je länger sich die SAM bilden konnte umso mehr Belegung an Thiol-CD Molekülen ist zu finden. Bis zu 96 % Belegung konnte innerhalb von 24 h Assemblyzeit erreicht werden. Die Belegungszahl konnte somit von 85 % auf 96 % erhöht werden.

Tabelle 5: Belegungsgrad des CD-Derivats 3 pro Zeit, SAM-Methode (0.01 M in DMF, $v = 10$ mV/s), Integral Reduktionspeak, Zyklus 2

SAM Zeit	Integral	Belegungsgrad Y [%]
	Reduktion [mC]	
1 min	-0.229	74.6
30 min	-0.154	82.9
24 h	-0.037	95.9
Nullprobe	-0.902	/

Im Vergleich zu dem ersten Kupferdraht mit einer Belegung von 85 % konnte die Belegung nochmals auf 96 % erhöht werden. Die 10 % Abweichung könnte daran liegen, dass das SAM bei der oberen Versuchsreihe unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde. Der Ausschluss an Sauerstoff kann eventuell das SAM unterstützen. Das Kupfer hat weniger Möglichkeit zu oxidieren. Im Vergleich zu Literaturwerten für ein hepta-thiosulfat- β -CD auf einer Goldoberfläche (90 % Unterdrückung der Ladung bei einer Abscheidung bei 65 °C über Nacht) sind die 96 % (bzw. 85 %) bei einer CD-Thiol-Schicht auf Kupfer eine Verbesserung des Belegungsgrades (s. Abbildung 26).^[90]

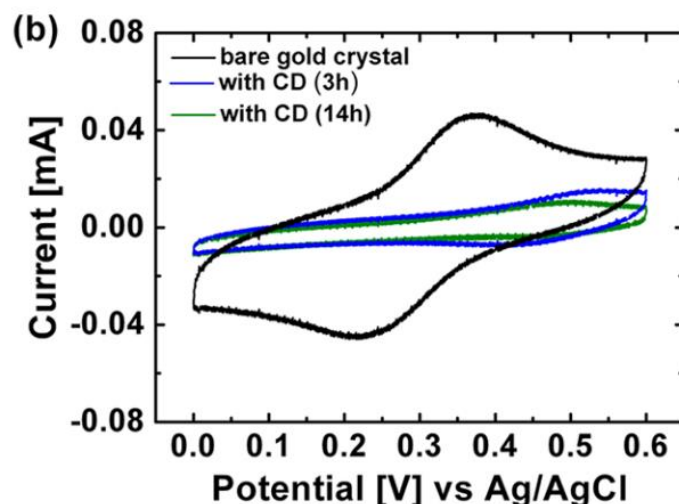


Abbildung 26: Cyclovoltammogramme eines mit hepta-thiosulfat β -Cyclodextrin ($K_3[Fe(CN)_6]$ 0.1 mM in 0.01 M HNO_3), blau nach 3 h und grün nach 14 h, $v = 100$ mV/s, 65 °C.^[90] J. Blass, M. Albrecht, B. L. Bozna, G. Wenz and R. Bennewitz, *Nanoscale*, 2015, 7, 7674 - Published by The Royal Society of Chemistry.

Neben dem wasserunlöslichen Thiol-CD Derivat **3** wurden auch die wasserlöslichen Disulfide wie **4**, **5** und das Nebenprodukt in **5** Mercaptopyridin auf einem Kupfersubstrat abgeschieden. Zudem wurde ein Kupfersubstrat auch in eine β -CD Lösung gelegt. Dieses Molekül trägt keine Schwefelgruppe, die an das Kupfer binden kann. Nach Abscheidung wurde die Oberfläche auf 6 mm verkleinert und mit dem Redoxpaar vermessen. Die entsprechenden CVs sind in Abbildung 27 zu finden. Der Scanbereich wurde nicht gegen die Referenz, sondern gegen das Anfangspotential (Open Circuit Potential „ocp“) aufgenommen. In Tabelle 6 sind die Integrale des Reduktionszyklus und Belegungsgrade zu finden. Die Schicht mit dem Disulfid **4** scheint am wenigsten dem Redoxpaar Möglichkeit zu bieten oxidiert oder reduziert zu werden. Ebenso scheint die Schicht mit 2-Mercaptopyridin dichter gepackt zu sein als Schichten mit CD. Im Hinblick auf Stabilität der Schichten scheint vor allem das native CD nur adsorptiv gebunden zu sein. Wenn Zyklus 1 und 10 verglichen werden, werden die gemessenen Stromflüsse immer größer und bleiben nicht so stabil wie bei der Kupferprobe mit **4**. Das Disulfid **4** hat einen Belegungsgrad von 86 % ergeben. Das Disulfid **5** bildet auf Kupfer keine Schicht, der Strom ist sogar größer als der Strom der Nullprobe. Eine Schicht mit **3**, die aus Ethanol abgeschieden wurde (18 h), war nicht vollständig bedeckt. Wie zu erwarten, muss das Molekül vollständig gelöst sein um abscheidbar zu sein. Der gemessene Strom der beschichteten **3**/Ethanol Probe ist wieder größer als die der Nullprobe. Das Nebenprodukt Mercaptopyridin ist auch abscheidbar und ergab einen Belegungsgrad von 52 %

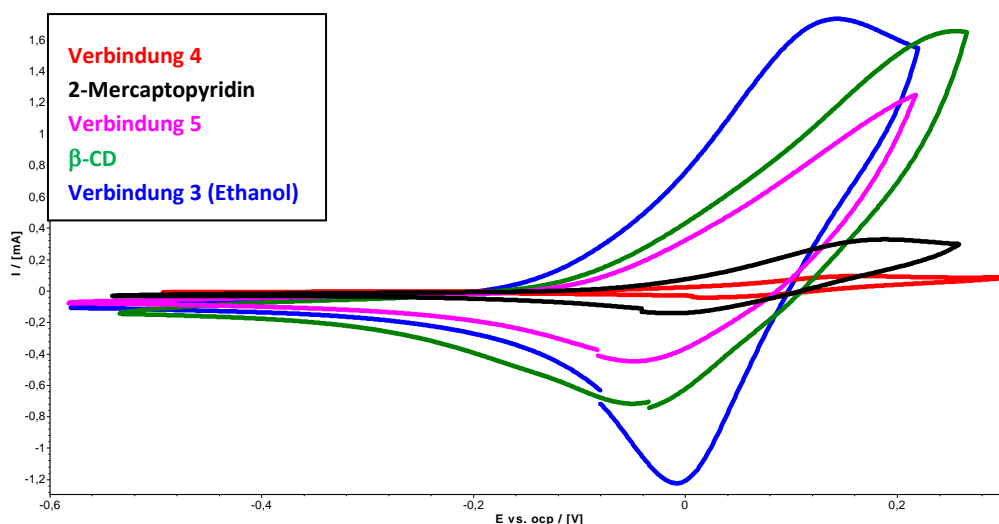


Abbildung 27: Übersicht der Cyclovoltammogramme der beschichteten Kupferplättchen, nach 18 h SAM Zeit (b-CD, 3 Ethanol, 5, 4, Mercaptopyridin), 0.1 M K_2SO_4 , 10 mM Ferricyanidlösung, $v = 100 \text{ mV/s}$, Zyklus 10/10.

Tabelle 6: Ströme den beschichteten Kupferplatten mit 2-Mercaptopyridin, 4, 5, β -CD und 3 (über Nacht in 0.01 M Ethanolösung), Scanrate 100 mV/s, Reduktion, 10. Zyklus, $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 0.1 M in 0.01 M K_2SO_4

SAM	Zyklus 10 [mC]	Belegungsgrad [%]
Verbindung		
4	-0.119	86.8
2-Mercaptopyridin	-0.430	52.3
5	-1.406	0
β -CD	-2.584	0
3 Ethanol	-2.492	0
3 DMF, 24 h	-0.037	95.9
Kupfer	-0.902	/

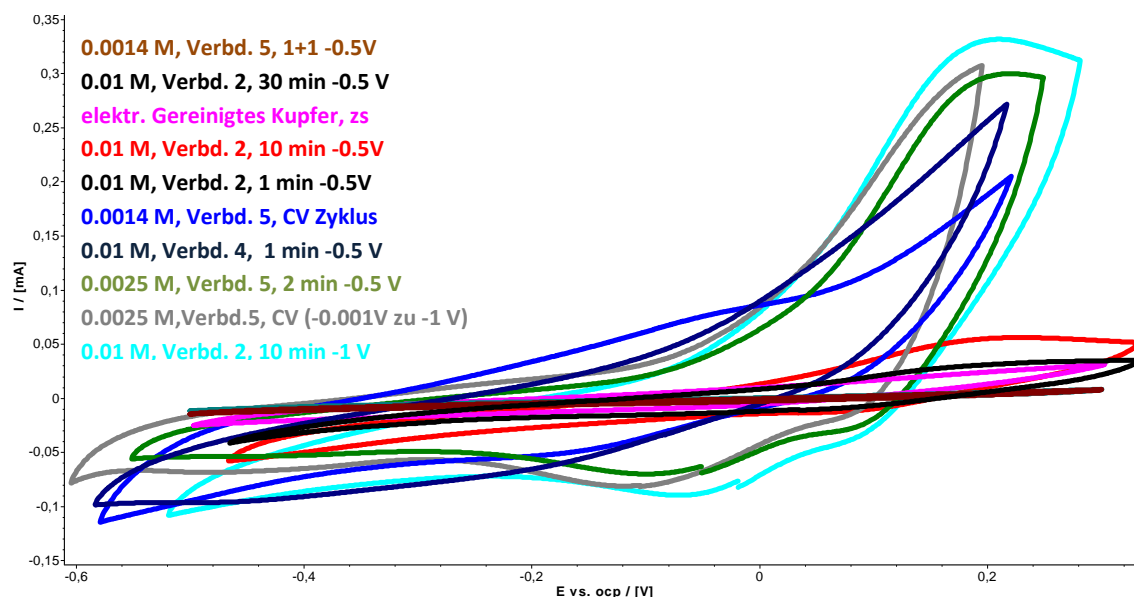


Abbildung 28: CVs der electro-assisted SAMs von Verbindung 2, 4, 5 und einer gereinigten Kupferplatte (Zitronensäure), Redoxpaar 0.1 M Ferri-/Ferrocyanid, 0.01 M K_2SO_4 , Kupferplatte, $v = 100 \text{ mV/s}$, Scan start vom Open Circuit Potential, nicht vs. Referenz.

Die wasserlöslichen Moleküle **2**, **5** und **4** wurden electro-assisted abgeschieden. Die Eintauchzeit von 10 min wurde von *Maho et al.* aus der Literatur übernommen.^[64] Weitere Zeiten wurden um diesen Zeitraum variiert. In Abbildung 28 sind die entsprechenden CVs mit dem Redoxpaar zu finden. Die Ladung bzw. Belegung wurde dabei wieder mit Hilfe des Strom-Zeit-Diagramms bestimmt. Bei der Messung mit dem Redoxpaar Ferri/Ferrocyanid wurde der letzte Zyklus (10. Zyklus) betrachtet und das Integral für den Oxidationspeaks und dem entsprechenden Reduktionspeaks gebildet (s. Tabelle 7). Diese Integrale sollten sich nur hinsichtlich ihres Vorzeichens unterscheiden, da aber besonders im Oxidationsbereich das Kupfer mitoxidiert wird, ist in der Regel das Integral des Oxidationspeaks größer (s. Tabelle 7 und Abbildung 28). Deshalb wird auch hier die Belegung von dem Reduktionszyklus aus berechnet.

Tabelle 7: Übersicht SAMs auf Kupferplatten bei unterschiedlichen Zeiten und Potentialen

Molekül	Spannung CV/konst.	Zeit [min]	Ladung Oxpeak, Cyanoferrat*	Ladung redpeak, Cyanoferrat*	Belegung Y Reduktion [%]
2, 0.01 M	-0.5	10	2.96 mC/cm ²	-2.43 mC/cm ²	4
	-0.5	1	3.49 mC/cm ²	-1.95 mC/cm ²	23
	-1	10	4.74 mC/cm ²	-3.06 mC/cm ²	0
	-0.5	30	1.99 mC/cm ²	-1.53 mC/cm ²	39
5, 0.0014 M	-0.5	10	0.94 mC/cm ²	-1.22 mC/cm ²	52
	-0.5	1+1	0.49 mC/cm ²	-0.53 mC/cm ²	79
5, 0.0025 M	-0.5	2	3.24 mC/cm ²	-2.57 mC/cm ²	0
	CV: ocp to -1V zu -0.001V	5 Zy.	0.08 mC/cm ²	-0.38 mC/cm ²	85
4, 0.01M	-0.5 V	1	0.23 mC/cm ²	-0.13 mC/cm ²	95
Nach Zitronensäure Reinigung	-4 V	10	2.01 mC/cm ²	-2.52 mC/cm ²	/

*10. Zyklus von 10 Zyklen

Die jeweiligen Werte wurden auf die entsprechende Nullprobe bezogen um den Belegungsgrad bzw. Restladung zu erfahren. Das Heptadisulfid-CD **5** lässt sich auf gereinigten Kupferplatten, es scheint, dass das Molekül, wenn es in einem „halben-CV-Zyklus“ („open circuit potential“ zu -1 V zurück zu -0.001 V) abgeschieden wird, die „dichteste“ Schicht bildet (Y = 85 %). Durch den CV Scan kann zudem Kupferoxid reduziert worden sein und dadurch konnte sich das Disulfid **5** abscheiden. Der Belegungsgrad kommt so an 24 h Abscheidung an Thiol **3** heran. Innerhalb weniger Minuten können so mittels Potential das Disulfid-CD abgeschieden werden. Das wasserlösliche Molekül **4** erreicht bei -0.5V und nur einer Minute die dichteste Schicht mit 95 % und ersetzt somit 24 h Assemblyzeit bei gleichem Belegungsgrad wie das Thiol-CD **3**.

Ladungen größer eins bedeuten, dass gegenüber der Nullprobe größere Ströme gemessen wurden. Es wurden auch noch Oxidationsprodukte auf dem Kupfer entfernt oder Kupferkristallite entfernt. Besonders das wasserlösliche Molekül **2** konnte nach 30 min und -0.5 V mit 39 % auf dem Kupfersubstrat abgeschieden werden. Erhöhung des Potentials hat nicht zur Erhöhung der Belegung geführt, nur eine längere Abscheidezeit. Ein weiterer Grund könnte sein, dass das Molekül sich nicht flächig auf dem Kupfer angeordnet hat. Somit können sich die CD-Derivate auch wieder ablösen, wenn ein Potential gewählt wurde, was das Self-Assembly gestört hatte.^[91]

Generell ist **4** das Disulfid, was die dichteste Packungen gebildet hat und gegenüber **5** mit weniger Aufwand synthetisiert werden kann. Im nächsten Schritt wird dieses wasserlösliche Disulfid konzentrationsabhängig untersucht. Zudem wird auch untersucht, ob bei höherer Konzentration die passive SAM oder mittels Potential die höhere Belegung ergibt. In folgender

Tabelle 8 ist eine Übersicht der SAMs auf Kupferdrähten bei fünf unterschiedlichen Konzentrationen (0.1 mM, 1 mM, 10 mM, 20 mM und 50 mM) an Disulfid (**4**) gegeben. Pro Konzentration wurden drei Kupferdrähte beschichtet. Es werden nun nach dem gleichen Prozedere die Ladungen und Belegungen berechnet.

Tabelle 8: Abscheidung des Disulfids 4 für 10 min spannungslos (SAM) oder electroassisted SAM (Spannung ist jeweils angegeben), jeweiliges Mittelwert von drei beschichteten Drähten

Verbindung 4	Spannung	Restladung _{Reduktion} *	Restladung _{Oxidation} *	Belegung* ¹ [%]
		Cyanoferrat	Cyanoferrat	
50 mM	Passive SAM	0.054±0.029	0	94.6
20mM	Passive SAM	0.040±0.019	0	96.0
20mM	-0.5V	0.093±0.021	0.002±0.001	90.7
10mM	Passive SAM	0.084±0.060	0.011±0.013	91.6
10mM	-0.1V	0.219±0.069	0.064±0.089	78.1
10mM	-0.5V	0.192±0.121	0.020±0.017	80.8
1mM	-0.5V	0.395±0.308	0.481±0.507	60.5
0.1mM	Passive SAM	0.584±0.614	0.526±0.864	41.6
0.1mM	-0.1V	0.353±0.127	0.146±0.199	64.7
0.1mM	-0.5V	1.221±0.949	2.202±1.829	0
		Ladung_{Reduktion} (mC/cm²)	Ladung_{Oxidation} (mC/cm²)	
Nullprobe	/	-0,395±0,271	0,482±0,584	

*Ladung des Oxidations- bzw. Reduktionspeaks auf die entsprechende Ladung der Nullprobe bezogen (jeweils Zyklus 10/10), Restladungswert: Mittelwert aus drei beschichteten Drähten; *¹ Belegung nach Formel 5 berechnet.

Mittels des Strom-Zeit-Diagramms, Integration des Oxidations- oder Reduktionszyklus des CVs und Bezug zur Nullprobe konnte der Belegungsgrad berechnet werden.

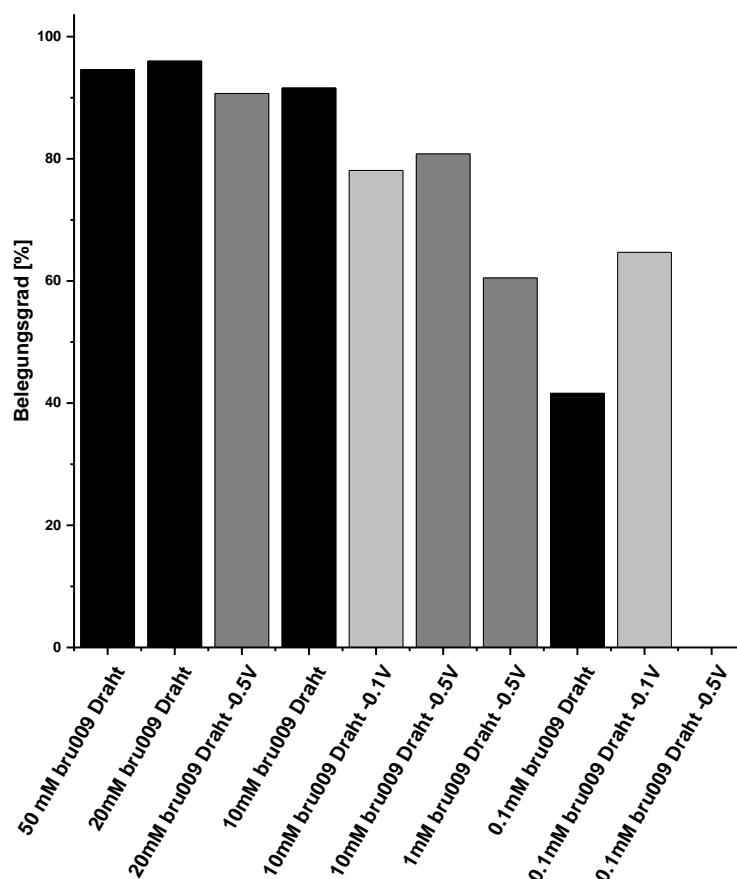


Abbildung 29: Belegungsgrad von Verbindung 4 (bru009) (bestimmt aus dem Strom-Zeit-Diagramm der CV-Messung, Reduktionszyklus 10) entnommen, Ferri/Ferrocyanid als Redoxpaar.

Es ist ein Trend zu erkennen, dass je höher die Konzentration an dem Disulfid **4** vorliegt, desto weniger Restladung ist noch vorhanden (s. Abbildung 29). Es können dabei Belegungsgrade von bis zu 96 % erreicht werden, was somit noch dichtere Belegungsgrade als mit dem Thiol-CD **3** erreicht werden.

Abscheidung unter negativen Potential führt zu keiner Erhöhung der Belegungsdichte. Eine 10 mM konzentrierte Lösung hat spannungslos die dichtere Schicht auf dem Kupferdraht gebildet. Wenn nun die electro-assisted Variante betrachtet wird, hilft die höhere Spannung von -0.5 V der Schichtqualität gegenüber -0.1 V. Bei geringeren Konzentrationen (0.1 mM **4** in Wasser) hat die geringe Spannung von -0.1 V die dichtere Schicht ergeben. Aber die Abweichungen der drei Drähte bezogen auf die Spannung, bei der abgeschieden wurde, sind sehr groß, so dass die Konzentration zu gering ist um reproduzierbare Schichten zu erhalten. Bei dieser geringen Konzentration wurde nach Anlegen von -0.5 V sogar die Oberfläche des Kupfers so verändert, dass die Restladung höher war als bei der Nullprobe ohne SAM-Schicht.

3.5.3. Untersuchung weiterer Pyridinium-Disulfid-Moleküle nach Abscheidung auf einem Kupferdraht

Das methylierte 2-(Decyldithio)pyridin **9** wurde nach gleicher Methodik wie das Disulfid **4** auf Kupfer abgeschieden. Es wird vermutet, dass die Alkylkette die Anordnung auf Kupfer unterstützt und bereits nach wenigen Minuten dichteste Packungen erreicht werden. Wie bisher wurden die gemessenen Ströme über den Referenzdraht normiert. Für die Diskussion des Belegungsgrades

wurde auch hier das Redoxpaar Ferri/Ferrocyanid genommen um die Belegung mit den mit CD beschichteten Kupfersubstraten vergleichen zu können. Eine niedrigere Restladung würde bedeuten, dass keine elektroaktiven Reaktionen auf der Kupferoberfläche stattfinden, da diese durch eine homogene SAM abgeschirmt/passiviert wird.

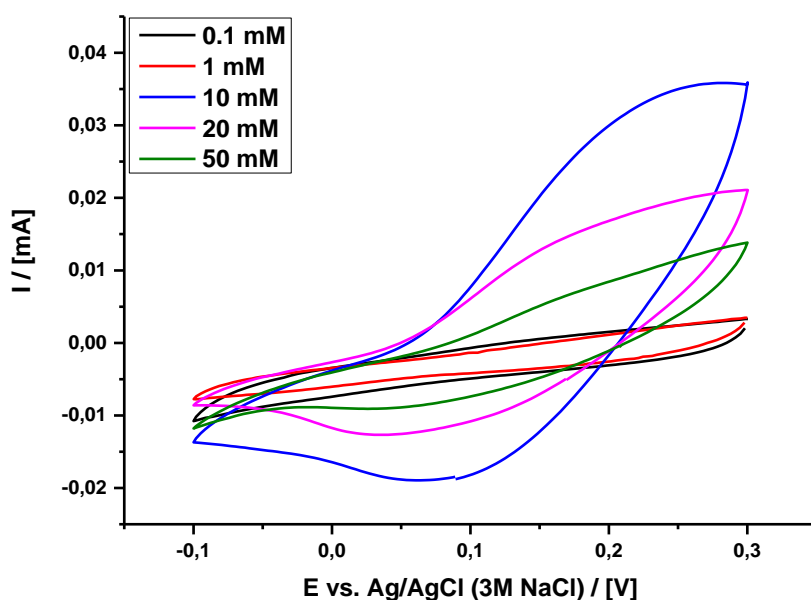


Abbildung 30: CV-Spektren der SAM (Verbindung 9, 10 min) bei unterschiedlichen Konzentrationen (Scanbereich :-0,1 bis 0,3 V, $v = 100\text{mV/s}$), in Ferricyanidlösung.

In Abbildung 30 ist jeweils der 10. Zyklus der CV-Messung bei verschiedenen Konzentrationen (0.1 mM bis 50 mM) dargestellt. Eine Konzentrationsabhängigkeit ist in Abbildung 30 nicht zwingend zu sehen. Eventuell lag es daran, dass das Tensid **9** sich bei höherer Konzentration nicht gut lösen ließ und somit Micellen bildet.

In Abbildung 31 sind die Belegungsgrade aus den cyclovoltammetrischen Messungen dargestellt. Hierbei sollte durch eine nicht leitende Schicht der Draht eine geringere Ladungsdichte als die Referenz aufweisen. Alle Konzentrationen konnten auf Kupfer als Schicht abgeschieden werden und zeigen eine Belegungsichte zwischen 20 bis 74 % (s. Tabelle 9). Bei der Konzentration 10 mM und 20 mM sind geringere Belegungsgrade zu finden. Das Molekül **9** kann bei der geringeren Konzentration Belegungsgrade von 71 % erreichen, wenn 24 h Zeit für die SAM-Bildung gegeben wird. Gegenüber **4** mit maximal 95 bis 96 % Belegung wurde nach einer Abscheidung aus 50 mM Konzentration lediglich 74 % Belegung erreicht.

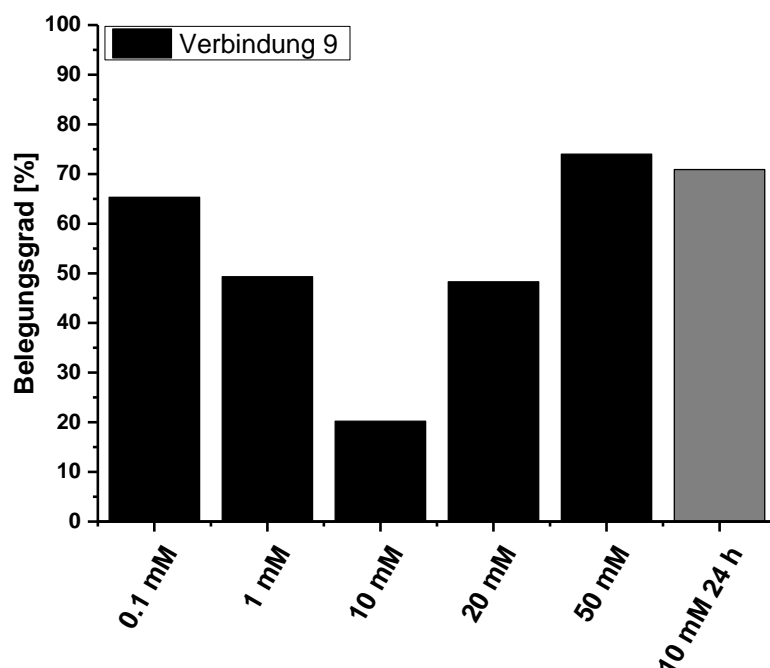


Abbildung 31: Belegungsgrad (Reduktionspeak) der Verbindung 9 nach Abscheidung bei unterschiedlichen Konzentrationen 0.1 mM bis 50 mM, schwarz 10 min, grau: 24h, Redoxpaar Ferricyanid.

Tabelle 9: Restladungen des Reduktionspeaks des Redoxpaares Ferri/Ferrocyanid nach Beschichtung in der Lösung von Verbindung 9 (0.1 mM, 1 mM, 10 mM, 20 mM und 50 mM) nach 10 min Abscheidezeit bzw. 24 h

Verbindung 9	Restladung _{Reduktion} *	Restladung _{Oxidation} *	Belegungsgrad* ¹
	Cyanoferat	Cyanoferat	[%]
0.1 mM	0.347±0,124	0.041±0.030	65.3
1 mM	0.507±0,279	0.381±0.308	49.3
10 mM	0.798±0,057	0.925±0.116	20.2
10 mM, -0.5 V	1.649±1.317	1.832±1.668	0
20 mM	0.517±0.112	0.464±0.114	48.3
20 mM, -0.5 V	1.705±0.314	1.708±0.824	0
50 mM	0.260±0.344	0.130±0.182	74.0
10 mM 24 h	0.291±0.087	0.030±0.026	70.9
	Ladung _{Reduktion} (mC/cm ²)	Ladung _{Oxidation} (mC/cm ²)	
Kupfer	-0.395±0.271	0.482±0.584	

*10. Zyklus, *¹ Reduktionszyklus

Um den Abscheidvorgang zu unterstützen, wurde auch hier eine electro-assisted SAM-Ausbildung mit Verbindung 9 bei den Konzentrationen 10 mM und 20 mM durchgeführt. Die Drähte wurden bei einem Potential von -0,5 V für 10 min in die Disulfidlösung getaucht und anschließend, wie im experimentellen Teil (Kapitel 6.4 Cyclovoltammetrie und Impedanzmessungen, S. 136) beschrieben, für die Charakterisierung vorbereitet. Mit dem angelegten Potential wurde erwartet, dass die

geladenen Pyridinreste schneller zu dem Kupfer diffundieren und dort mit der Oberfläche reagieren. Dadurch könnte die Zeit für die Ausbildung der SAM verringert werden. In Tabelle 9 sind die Belegungsgrade der electro-assisted SAMs zu finden. Mit dem Molekül **9** konnte keine Belegung mit Hilfe von Potential gefunden werden. Dies könnte auch durch eine Aufladung der Probe entstanden sein. Der erwartete Effekt, dass sich mit Hilfe des Potentials die Schichten schneller ausbilden, kann durch die CV-Messung nicht ausgewertet werden. Eventuell kann auch ein Kupferdraht als Referenz genommen werden, der 10 min bei -0.5 V behandelt wurde, um eine Nullprobe zu erreichen, die ähnliche Bedingungen wie nach einer electro-assisted SAM.

3.6. Impedanzspektroskopie von beschichteten Kupferblechen und Kupferdrähten

Neben der Cyclovoltammetrie ist die Impedanzspektroskopie (s. Experimenteller Teil, Kapitel 6.4, S. 136) ein Werkzeug um den „Widerstand“ also eine Barrierewirkung der Schicht zu untersuchen. Impedanzspektroskopie gibt Auskunft über den Durchtrittswiderstand der Monoschicht gegenüber einem externen Redoxpaar. Der Widerstand ist dabei ein Maß für die Qualität der Monoschicht bzw. umgekehrt ein Maß für die Anzahl an Löcher in der Monoschicht. Der NYQUIST-Plot ist die „Ortskurve“ des komplexen Widerstandes und gibt Auskunft über die Stabilität der Schaltung. Die Frequenz wird während der Messung variiert und die Antwort des Systems wird als der Real- und Imaginärteil der Impedanz dargestellt.

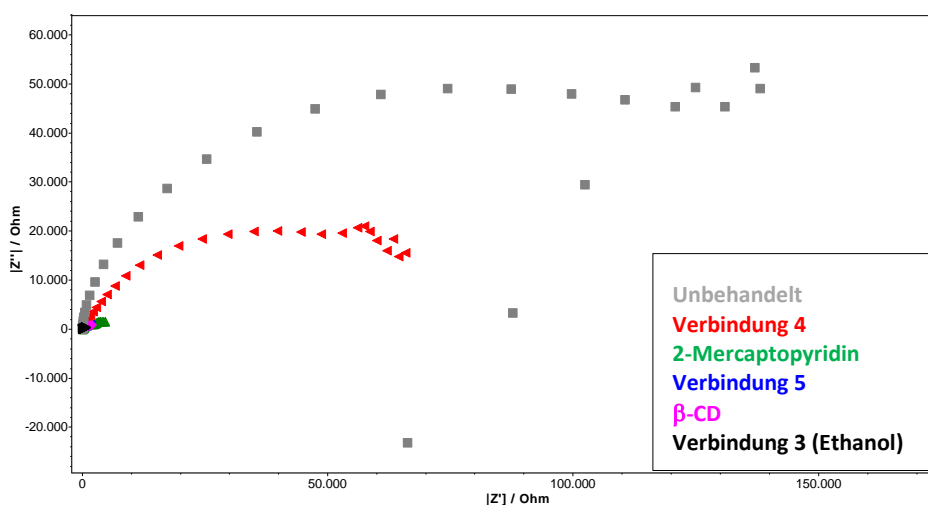


Abbildung 32: Impedanzspektren (NYQUIST-Plot) der beschichteten und unbeschichteten Kupferplatten nach 18 h SAM in Verbindung 4, 5, 3. Frequenz: 1 MHz, 50 mHz, 10 mV Amplitude; Lösung: 3.5 wt.% NaCl.

In Abbildung 32 sind die Impedanzspektren (NYQUIST-Plot) zu finden. Für den NYQUIST-Plot erwartet man im idealen Fall einen Halbkreis. Dieser war für keine der dargestellten Beschichtungen zu sehen. Um den Widerstand der Kupferplättchen zu fitten wurde ein äquivalenter Schaltkreis angenommen (s. Abbildung 33). Dabei wurde sich nach Kowk. *et al.* gerichtet.^[74] Dabei wurden die kleinsten Frequenzen in den Fit nicht mit einbezogen, dann konnte das Ersatzschaltbild angewendet werden (s. Abbildung 106, S.157 Spektrenanhang).

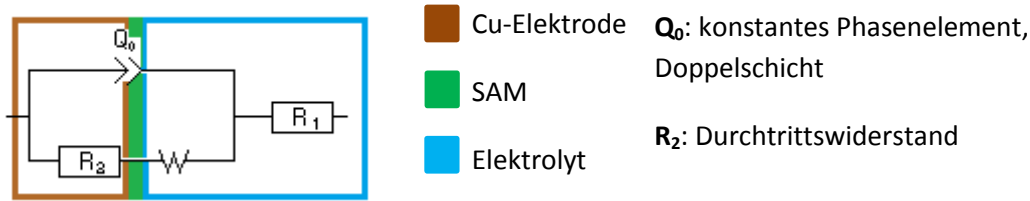


Abbildung 33: Schaltkreis zur Berechnung des Widerstandes der Schicht auf dem Kupfer.

Tabelle 10: Widerstände in $k\Omega$ der Kupferplättchen mit SAMs aus dem Thiol-CD, dem Disulfid 4 und unbehandeltem Kupferblech, Assembly Zeit 18 h, Frequenz 1 MHz-50 MHz, 10 mV Amplitude; Lösung: 0.1 M Ferricyanid, 0.01 M Kaliumsulfat

Verbindung	3	5	4	Nach
Funkt. Gruppe	Thiol CD	Disulfid CD	Disulfid	Zitronensäure
Lösungsmittel	Ethanol	Wasser	Wasser	Behandlung
Widerstand* [$k\Omega$]	0.51	1.5	49	67

*Widerstand: R_2 , Durchtrittswiderstand

Es konnte nicht reproduzierbar oxidfreies Kupfer mit Zitronensäurelösung und negativen Potential (10 min, -4 V) erreicht werden. Das negative Potential wurde ausgewählt um Wasserstoffentwicklung am Kupferblech zu haben und die Oxide zu reduzieren. Dass das Kupfer nicht reproduzierbar gereinigt wurde, sieht man am ermittelten Durchtrittswiderstand. Das unbehandelte Blech hat die größte Barrierschicht mit 67 $k\Omega$ (s. Abbildung 33). Verbindung 4 schirmt ebenfalls das Kupfer ab und zeigt einen Widerstand von 49 $k\Omega$. Eine Schicht aus dem Thiol-CD 3 (0.01 M aus Ethanol abgeschieden) ergab den kleinsten Widerstand mit 0.5 $k\Omega$, was für das ungeeignete Lösungsmittel spricht. Es bildeten sich keine dicht gepackten Schichten. Verbindung 5 hat mit 1.5 $k\Omega$ ebenfalls keine dichte Self-Assembly Schicht gebildet, da das Kupfer nicht oxidfrei war. *Beulen et al.* zeigten, dass abhängig vom Disulfid- bzw. Thiol-Cyclodextrin ein Widerstand von bis zu 48 $k\Omega$ und 39 erreicht $k\Omega$ wurde.^[92]

Das Disulfid 4 wurde konzentrationsabhängig auf Kupferdrähte abgeschieden und im Anschluss impedanzspektroskopisch untersucht. Der Kupferdraht hat nach Reinigung mit Ethanol und Aceton die schnellste und einfachste Methode geboten um die Moleküle auf oxidfreiem Kupfer abzuschneiden. Die NYQUIST-Plots der beschichteten und unbeschichteten Kupferdrähte einmal in der Ferricyanidlösung (s. Abbildung 34) und einmal in einem korrosiven Kochsalz-Medium (s. Abbildung 35) aufgenommen. Neben dem NYQUIST-Plot kann der Bode Plot in der Impedanzspektroskopie angewendet werden. Das Bode-Diagramm besteht aus zwei Funktionsgraphen einer komplexen Funktion in Abhängigkeit der Frequenz. Der eine Graph zeigt die Amplitudenverstärkung und der andere die Phasenverschiebung der komplexwertigen Funktion an. Auf der Abzisse wird die Frequenz logarithmisch dargestellt. Auf der Ordinate des ersten Graphen wird die Verstärkung der Amplitude logarithmisch dargestellt (Amplitudengang). Der zweite Graph wird die Phasenverschiebung aufgetragen, also der Phasengang. Bei einer festen Frequenz von 2.2 Hz wurde der Widerstand des Systems abgelesen und in Abbildung 34 und Abbildung 35 zusammengefasst. Es konnte nicht bei kleinster Frequenz von 50 mHz untersucht werden, da bei dieser kleinsten Frequenz die Impedanzwerte geschwankt haben. Kleinste Frequenzen wurden angestrebt, um den Widerstand der

Elektrode zu messen bzw. bei dieser Frequenz wird nur R_2 erhalten, der elektrolytische Widerstand R_1 ist bei diesen kleinen Frequenzen vernachlässigbar. Bei diesen kleinen Frequenzen liegt nur noch ein Gleichstrom vor. Je größer dieser Durchtrittswiderstand R_2 ist, umso dichter ist die SAM Schicht auf der Elektrode.

Es wird deutlich, dass der Widerstand größer wird, je konzentrierter die SAM-Lösung zu Herstellung der SAM war. Es wurde mit einer 50 mM und 10 min Assemblyzeit ein Widerstand von 583 k Ω erreicht, was Barrierschichten nahekkommt.

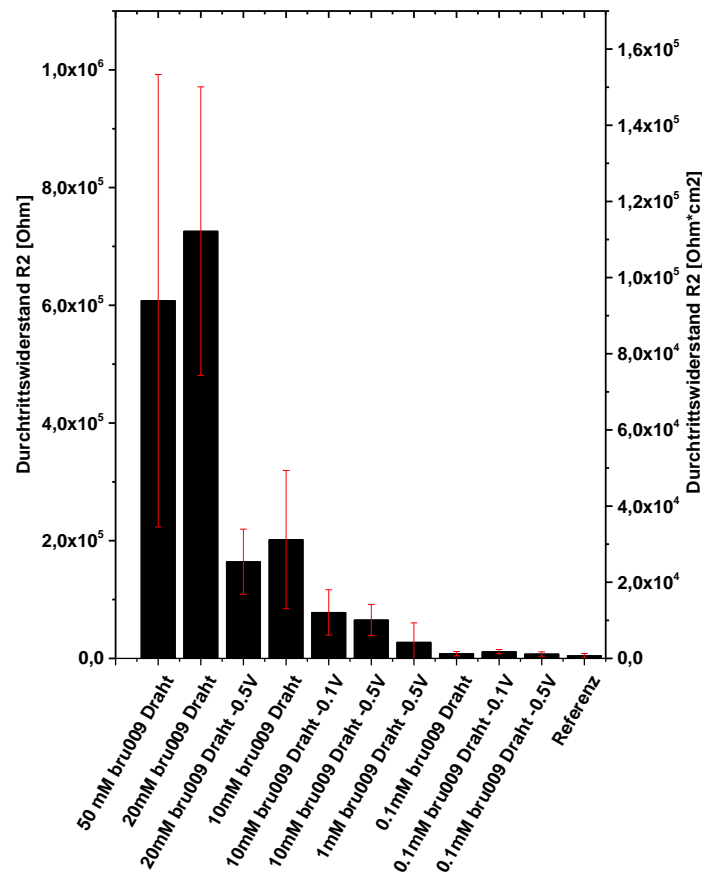


Abbildung 34: Konzentrationsabhängige Widerstände der Kupferdrähte beschichtet mit Verbindung 4 (bru009) in Ferricyanidlösung, 10 min Assemblyzeit.

In Tabelle 11 sind die Durchtrittswiderstände des Disulfids in k Ω pro Fläche in cm² zu finden.

Tabelle 11: Übersicht des Durchtrittswiderstands R_2 bei 2.2 Hz [$k\Omega \cdot cm^2$], SAM-Zeit (mit und ohne Potential) 10 min, Molekül 4, Kupferdraht

Konzentration	Abscheideart	[$k\Omega$]	[$k\Omega \cdot cm^2$]
Verbindung 4			
50 mM	SAM	583±369	94±59
20 mM	SAM	697±235	112±38
20 mM	-0.5 V	158±53	25±9
10 mM	SAM	194±113	31±18
10 mM	-0.1 V	75±37	12±6.0
10 mM	-0.5 V	63±25	10±4.0
1 mM	-0.5 V	26±32	4.2±5.1
0.1 mM	SAM	7.7±3.6	1.2±0.6
0.1 mM	-0.1 V	11±3.4	1.8±0.6
0.1 mM	-0.5 V	7.2±3.5	1.2±0.6
Referenz		4.4±3.6	0.7±0.6

Ausgesuchte Drähte beschichtet mit dem Disulfid **4** wurden ebenfalls in 3.5 w% NaCl-Lösung impedanzspektroskopisch untersucht (s. Abbildung 35). Besonders nach einem CV-Zyklus (-0.001 V zu 0.1 V) abgeschiedene **4** Kupferdrähte wurden in wässriger, korrosiver NaCl untersucht, da diese Abscheidung bei Disulfid-CD **5** am besten war.

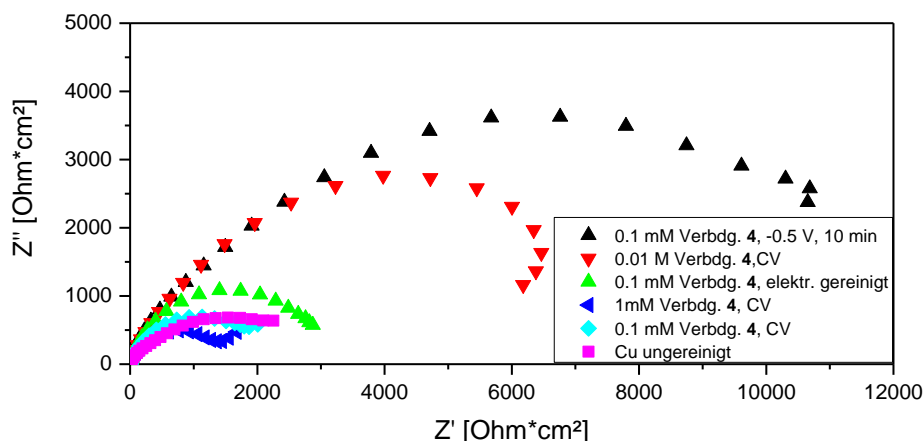


Abbildung 35: Impedanzspektren (NYQUIST-Plot) der beschichteten Kupferdrähten mit Disulfid 4 Frequenz: 1 MHz, 50 mHz, 10 mV Amplitude; Lösung: 3.5 wt.% NaCl.

Den größten Widerstand zeigt der Kupferdraht ohne vorherige Reinigung mit 0.1 mM **4** (schwarz). Dies zeigt, dass neben **4** auch noch Oxide auf dem Kupfer vorhanden sein könnten. Wird der Kupferdraht gereinigt und beschichtet mit **4** (10 mM, pink) sinkt der Widerstand trotz höherer Abscheidkonzentration, was bedeutet, dass die Oxidschichten im Falle des Drahtes durch die elektrolytische Reinigung entfernt wurden. Der Draht, der mit **4** beschichtet (10mM CV-Reduktion von 0 V zu -0.3 V) wurde zeigt ebenfalls noch höhere Widerstände, weshalb die CV-Methode neben

der Abscheidung bei konstantem negativem Potential zur Abscheidung weiterhin verfolgt werden könnte. Mit SAM beschichtete Kupferdrähte könnten ebenfalls in diesem korrosiven Medium untersucht werden. Es konnte für diesen NYQUIST Plots kein geeigneter Fit gefunden werden, das Ersatzschaltbild ist zu komplex. Aus dem Bode-Diagramm (s. Abbildung 105) wurden die entsprechenden Durchtrittswiderstände bei ca. 2 Hz zu abgelesen. In Tabelle 12 sind die Widerstände R2 zu finden. Der ungereinigte Draht hat mit 36 kΩ den größten Widerstand. Eine 0.01 M **4** Lösung, die mittels CV Zyklus abgeschiede wurde, erreichte Widerstände von 26 kΩ.

Tabelle 12: Übersicht der Durchtrittswiderstände der Kupferdrahtelektroden, aus dem Bode-Diagramm abgelesen bei 2.2 Hz, 3.5 wt.% NaCl-Lösung

Verb. 4	Abscheidung	R2 [kΩ]	R2 [kΩ*cm ²]
Ungereinigt	/	6.2	1.0
0.1 mM	-0.5 V, 10 min	36	5.8
0.01 M,	CV, 5 Zyklen	26	4.2
0.1 mM*	CV, 5 Zyklen	11	1.7
0.1 mM	CV, 5 Zyklen	7.2	1.2
1 mM	CV, 5 Zyklen	5.6	0.9

*elektrolytisch gereinigt, *1 CV Abscheidung: -0.001V → -0.1 V, 100 mV/s

Zhang et al. hat ebenfalls die Schichten in einer 3.5 wt.% NaCl-Lösung (nach 1 h in Salzlösung) gemessen und hat für die beste Schicht ein Kurvenmaxima bei 4000 Ω gefunden. Das mit **4** beschichtete System erreicht ein Maximum bei 3500 Ω (Nach Fit mit dem Schaltkreis nach *Kwok*, der nicht optimal war, 7.7 kΩ, Bodeplot bei 2.2 Hz: 26 kΩ). Im Gegensatz zu *Zhang* wurde das Disulfid **4** System nicht eine Stunde in der Kochsalzlösung gelassen. *Zhang* hatte die NYQUIST-Plots nicht gefittet.

Kwok et al. hat mit Hilfe von negativem Potential bei 3 verschiedenen Zeiten (1800 s, 900 s, 120 s) 4-Hydroxythiophenol in DMF auf Kupfer abgeschieden (3-Elektrodenschaltung: Cu AE, Pt-Draht als GE und Ag/AgCl 3 M NaCl als RE).^[74] *Kwok* erreicht deutliche höhere Widerstände bei den durch Potential abgeschiedenen Schichten. Die Impedanzspektren wurden in NaOH aufgenommen. Aus diesem Grund könnten die Kupferdrähte mit **4** ebenfalls in wässriger NaOH untersucht werden.

3.6.1. Untersuchung weiterer Pyridinium-Disulfid-Moleküle nach Abscheidung auf einem Kupferdraht

In Abbildung 36 sind die Durchtrittswiderstände R2 der mit **9** beschichteten Kupferdrähte zu finden.

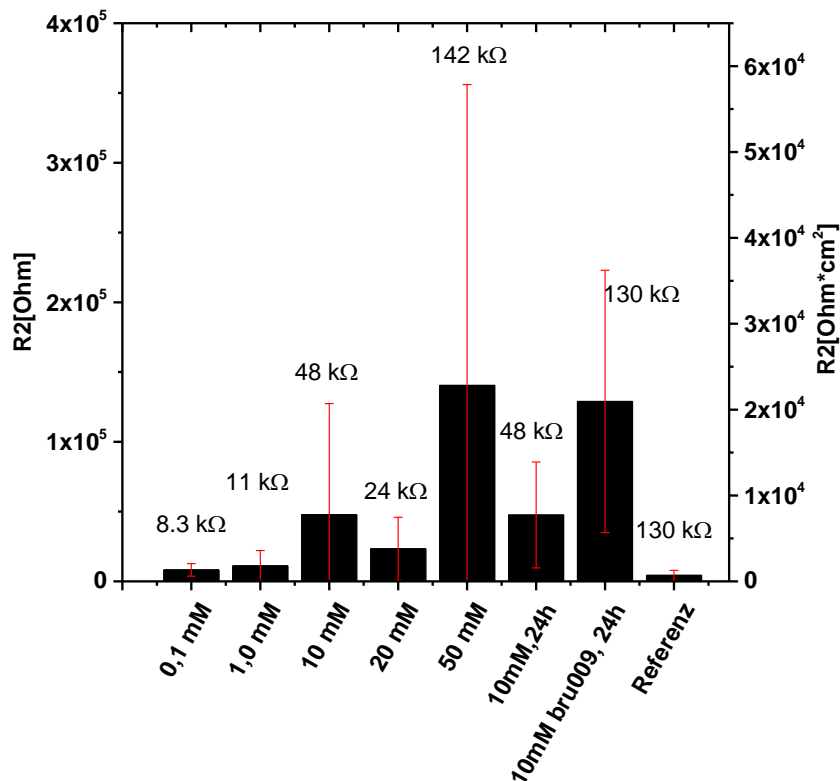


Abbildung 36: Widerstände der SAM von Tensid 9 bei 0.1 mM bis 50 mM & als Vergleich Disulfid 4 (bru009, 10 mM, schwarz 10 min, grün: 24h, blau: Referenz (Ferricyanid)); beides in Ferricyanidlösung.

Alle Konzentrationen zeigen einen höheren Widerstand als die Referenz mit 4.4 kΩ (s. Abbildung 36). Mit einer Abscheidkonzentration von 50 mM **9** können 142 kΩ Durchtrittswiderstand erhalten werden. Verbindung **4** hat nach 24 h SAM-Zeit (10 mM) eine ähnlich dichte Schicht von 130 kΩ wie nach 10 minütiger SAM von **9** (50 mM, 142 kΩ). In der CV-Messung konnte eine höhere Belegung bei gleicher Konzentration an **9** (24 h statt 10 min) gemessen werden. Der Widerstand ist etwa bei 48 kΩ geblieben.

Nach der CV-Messung wurde wie nochmal der Widerstand der Schicht gemessen, als ein Maß der Stabilität (s. Tabelle 13). Dies diente zur Kontrolle, ob die Disulfidschicht nach der CV-Messung an dem Kupferdraht noch haftet. Dabei wurde der Widerstand der ersten Impedanzmessung mit der zweiten Messung verglichen. Bei einem niedrigeren Widerstand kann davon ausgegangen werden, dass die gebildete Schicht von dem Kupferdraht losgelöst wurde.

Tabelle 13: Impedanzmessung vor und nach der CV-Messung für Verbindung 9 und 4 nach 24h, R2 aus dem Bode-Diagramm bei 2.2 Hz entnommen

Verbindung	R2 _{vor CV} kΩ	R2 _{nach CV} kΩ
9, 10 mM	48±38	48±37
4, 10 mM	130±93	75±44

Die Widerstände (R2, 2.2 Hz aus dem Bode-Diagramm) der Verbindung **9** haben sich im Vergleich zur Impedanz-Messung vor dem CV nicht signifikant verändert. Dies deutet auf eine stabilere Schicht auf der Kupferoberfläche hin. Um dies genauer belegen zu können, müssten die Messungen reproduziert werden und über XPS genauer untersucht werden. Bei der Verbindung **4** kommt es zu einem Abfall

der Impedanz, dies könnte auf ein Ablösen der Schicht deuten, jedoch weist diese immer noch eine höhere Gesamtimpedanz als Verbindung 9 auf.

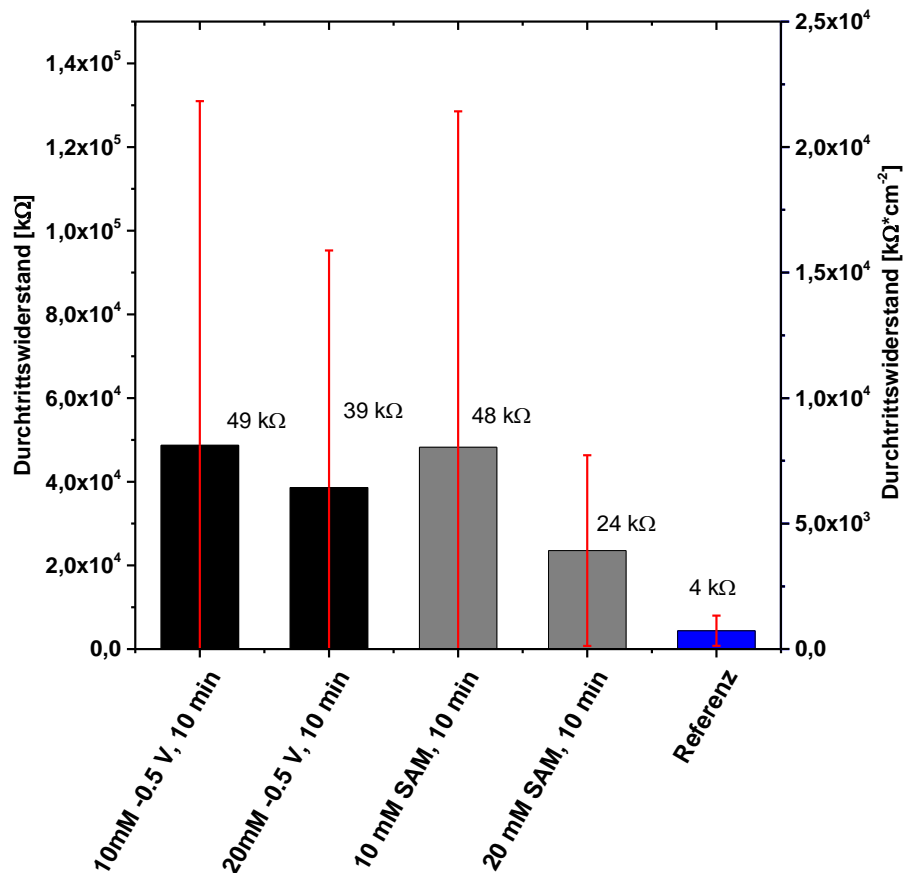


Abbildung 37: Durchtrittswiderstände R_2 der Verbindung 9 (10 mM und 20 mM, electro-assisted), Ferricyanidlösung, electro-assisted SAM (schwarz) im Vergleich mit spannungsloser SAM (grau), 10 min von 9

Mittels Potential konnte der Durchtrittswiderstand bei einer 20 mM 9 Lösung von 24 auf 39 kW erhöht werden (s. Abbildung 37). Das System reagiert somit auf eine Abscheidung mittels Potential. Die Messung des Belegungsgrades ergab aber keine Belegung, so dass eventuell hier nur Durchtrittswiderstände von Oxidschichten gemessen wurden. Die Widerstände der Drähte mit und ohne Potential bei einer 10 mM Lösung weisen nur geringe Unterschiede (49 und 48 kΩ). Generell sind die Widerstände aber höher als die der Referenz, was für eine Abscheidung sprechen kann.

In Tabelle 14 sind die Impedanz vor und nach der CV-Messung notiert. Nach der Cyclovoltammetrie sind bei beiden Konzentrationen die Widerstände abgesunken, was auf eine Ablösung der Schicht von der Kupferoberfläche deutet. Dies zeigt, dass auch bei angelegten Potentialen die Schicht nach 10 Minuten nicht kovalent am Kupfer binden konnte und sich nach der Cyclovoltammetrie ablöste. Des Weiteren zeigt dies auch, dass sich keine geschlossene Schicht anordnen konnte.

Tabelle 14: Impedanz der Verbindung 1 mit -0,5 V Potential vor und nach der CV-Messung

Verbindung	$R_{2, \text{vor CV}}$ kΩ	$R_{2, \text{nach CV}}$ kΩ
9, 10 mM	48±82	2.9±3.8
9, 20 mM	39±57	0.6±0.4

3.7. Untersuchung mittels Kontaktwinkel (statisch und dynamisch auf Kupferplättchen)

Die Messung des Kontaktwinkels Θ von Wasser auf einer Oberfläche ist eine qualitative Methode um die Hydrophobie/Hydrophilie einer Oberfläche zu messen. Hydrophile Oberflächen haben kleine Kontaktwinkel ($< 90^\circ$), hydrophobe Oberflächen haben hingegen Winkel $> 90^\circ$. Der Kontaktwinkel ist somit der Winkel, den der Wassertropfen auf der Oberfläche entstehen lässt (s. Abbildung 38). Dieser hängt mit der Grenzflächenspannung zusammen. Der Kontaktwinkel kann bei Änderung eine Aussage darüber geben, ob sich die Moleküle auf der Oberfläche angeordnet haben. Zur Messung eines Kontaktwinkels kann das statische oder dynamische Verfahren verwendet werden.

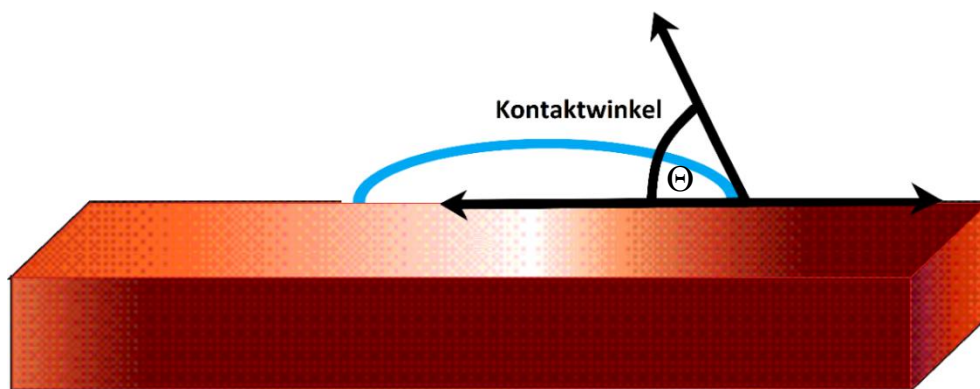


Abbildung 38: Schematische Darstellung eines Wassertropfens (blau) auf einer (Kupfer)Oberfläche und Bestimmung des Kontaktwinkels.

Der dynamische Kontaktwinkel liefert aussagekräftigere Werte auf rauen Substraten. Aus diesem Grund werden auch die dynamischen Kontaktwinkel der Wassertropfen auf den Kupferblechen bestimmt. Bei statischen Kontaktwinkeln bei ca. 20° waren dynamische Messungen kaum möglich, da der Tropfen sofort spreitet und nicht nochmal zurück in die Kanüle gezogen werden konnte. Zur Messung des dynamischen Kontaktwinkels wird ein Tropfen mehrmals generiert und wieder in die Kanüle zurückgezogen. Wenn Messungen möglich waren, zeigt sich, dass sich die Werte auch hier unterscheiden: Kupfer ohne Behandlung reichte von $C_a = 100^\circ$ bis zu $C_r = 85^\circ$, wohingegen das Kupfer, das mit **3** aus DMF beschichtet ist, Kontaktwinkel von $C_a = 25^\circ$ bis $C_r = 55^\circ$ zeigte (s. Abbildung 104, ab S. 157). C_a bedeutet „advancing Contact Angle“ (Maximaler Kontaktwinkel) und C_r „receding Contact Angle“ (Minimalster Kontaktwinkel). Es wird also eine Kontaktwinkel-Hysterese gemessen, die eine Aussage über die Rauigkeit der Oberfläche liefert.

Weisser hat ebenso eine hydrophile Schicht aus CD Derivaten mit dynamischen Kontaktwinkeln zwischen $35-60^\circ$ erhalten.^[58] Beulen et al. erreichte mit Sulfid-CD-Derivaten auf Gold noch hydrophilere Schichten mit Kontaktwinkel kleiner 20° .^[93]

Der dynamische Kontaktwinkel konnte nicht auf allen Kupferoberflächen untersucht werden, so dass auf den statischen Kontaktwinkel zurückgegriffen werden musste.

Unbehandeltes Kupfer hat eine hydrophobe Oberfläche (s. Tabelle 15), ebenso nach Behandlung mit Zitronensäure (30 Gew-%). Die Abscheidungen der Substanzen ohne CD zeigten ebenfalls

Kontaktwinkel einer hydrophoben Oberfläche ($> 70^\circ$). Mit **4** (70.04°) und 2-Mercaptopyridin (89.33°) haben sich die Oberflächen im Vergleich zu unbehandeltem Kupfer (ca. 100°) hingegen etwas hydrophiler verhalten. Rao et al. veröffentlichten Kontaktwinkel auf Kupferblechen mit Schichten aus 1-Octadecyl-1*H*-imidazol.^[94] Die Oberfläche des polierten Kupfers (78° , Wasser) wurde wiederum deutlich hydrophober (104° , Wasser). Da Imidazol ein Stickstoffatom mehr enthält als 2-Mercaptopyridin, können stärkere Bindungen zu Kupfer ausgebildet und somit auch dichter gepackte Belegungen erzielt werden. Aus diesem Grund verhält sich Imidazol hydrophober als 2-Mercaptopyridin.

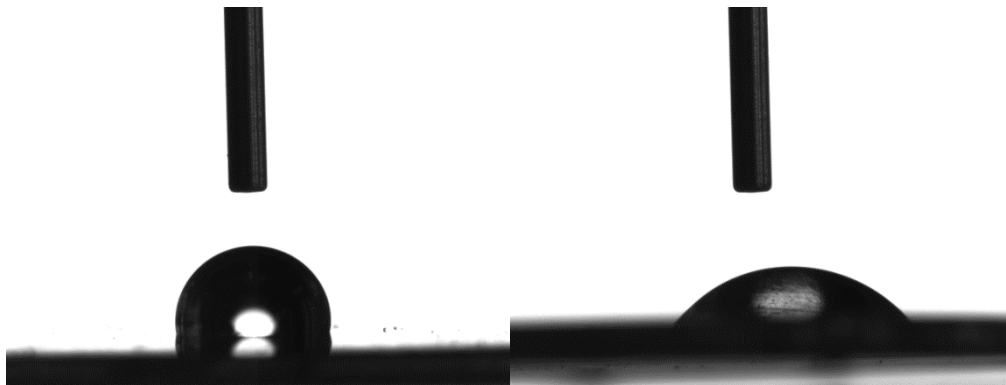


Abbildung 39: Bilder des Wassertropfens auf unbehandeltem Kupfer (links, 106°) und nach Beschichtung mit Thiol **3 aus Ethanol (rechts, 60°)**

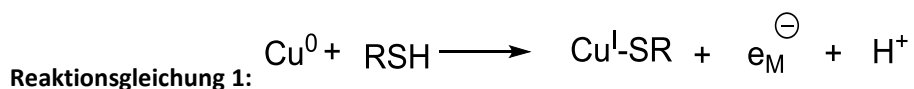
In Abbildung 39 ist ein Wassertropfen auf unbehandeltem Kupfer zu sehen (links). Rechts ist eine Kupferschicht zu sehen, die mit 10^{-4} M **Thiol 3** in Ethanol versehen wurde. Der Wassertropfen spreitet also bei hydrophilen Untergründen mehr. In folgender Tabelle 15 sind die gemessenen statischen Kontaktwinkel des Kupfers zusammengefasst.

Tabelle 15: Statische Kontaktwinkel von Kupfer bei Raumtemperatur, Kontaktwinkel gegen Wasser, n = Anzahlmesspunkte, 3 µl Wasser pro Tropfen

(CD-)Derivate	Funktionelle Gruppe	Volumen, Konzentration Lösemittel	Zeit [h] RT	Reinigung	Kontaktwinkel [°]
		unbehandelt		ohne	105.84±0.50
		DMF		z1	110.51
3	—SH	10 ml 10 ⁻⁴ M	0.1	s	68.93
		Ethanol	24		60.64
3	—SH	6.5 ml, 0.01 M DMF	0.5	ohne	10.30
3	—SH	5 ml 0.01 M DMF	17	z	22.38±3.18
5		5 ml 0.001 M Wasser	25	z	25.15±1.86
5		2 ml 0.005 M Wasser	18	ohne	63.99±2.79
2		0.01 M Wasser	6	p	102.7±4.17
β-CD	—OH	3 ml 0.01 M Wasser	18	ohne	72.21±12.66
2-Mercaptopyridin	—NH	3 ml 0.01 M Wasser	18	ohne	89.33±7.34
	—SH				
4		3 ml 0.01 M Wasser	18	Ohne	70.04±4.00

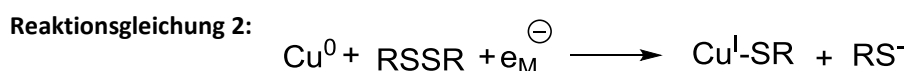
o = ohne, z = 5 wt.% Zitronensäure für 2 min, z1 = 30 wt.% 2 min, s = nach H₂O₂, H₂SO₄ Bad, p = Polieren und Reinigung mit Ethanol, bei Standardabweichung 5 Messungen auf dem Substrat

Die Messung des statischen Kontaktwinkels zeigt, dass sich der Kontaktwinkel aufgrund der hydrophilen CD-Tori drastisch geändert hat (s. Tabelle 15). Durch ihre hydrophile Außenseite (nach außen ragende OH-Gruppen), werden mit CD beschichtete Oberflächen hydrophiler. Wenn das Thiol-CD **3** aus DMF auf unbehandeltem Kupfer abgeschieden wird, wird ein Kontaktwinkel von 10° erhalten. Wenn das Kupfer 2 min in Zitronensäure gelegt wird und danach mit Verbindung **3** beschichtet wird, werden Kontaktwinkel von 23 ° (17 h) und 61 ° (24 h) erhalten. Das liegt an dem Abscheidemechanismus von Thiolverbindungen. Bei der Reaktion eines Thiolmolekül mit Cu⁰ wird eine Kupfer^I-Schwefelbindung hergestellt und es werden Elektronen frei (s. Reaktionsgleichung 1). Diese können wiederum das eventuell vorhandene Kupferoxid auf der Kupferoberfläche reduzieren und somit wieder in situ reines Cu entstehen lassen.



Das Lösungsmittel ist ebenso entscheidend. Das Thiol **3** löst sich in DMF besser als in Ethanol und die resultierenden Schichten sind ebenso hydrophiler (beide Schichten nach 17 h bzw. 18 h: ca. 23 ° [DMF], ca. 64° [Ethanol]).

Im Vergleich zu nativem CD (72°) sind die Kontaktwinkel der modifizierten und kovalent gebundenen CD hydrophiler (19°). Somit könnte das native CD nur adsorptiv gebunden sein. Es wurde auch getestet, ob eine Vorreinigung des Kupferbleches, das heißt ein Entfernen der Oxidschicht einen Einfluss auf den Kontaktwinkel hat. Bei Verbindung **3** wurden mit geeignetem Lösungsmittel stets hydrophilere Schichten erhalten. Es ist somit im Falle des Thiol-CDs nicht wichtig, ob die Oxidschicht vor der Beschichtung entfernt wurde oder nicht. *Whelan et al.* behaupten ebenfalls, dass Thiole sich auch auf oxidiertem Kupfer abscheiden lassen.^[95] Sie veröffentlichten einen Mechanismus, bei dem das Thiol zunächst auf CuO adsorbiert und anschließend zu einem Disulfid oxidiert wird. Kupfer wird bei diesem Prozess entweder zu Cu₂O oder zu Cu(0) reduziert. Die Disulfid-Entstehung in der SAM-Lösung wurde bereits durch Gas- und Massenspektrometrie bewiesen.^[95] Eine vorangegangene Reinigung des Kupferbleches (Auf Kupferdraht ist eine Abscheidung möglich) für Verbindung **5** ist jedoch essentiell, um Disulfide abscheiden zu können. Ohne Reinigung wurden Kontaktwinkel von 64° erhalten, nach vorrangiger Reinigung und anschließender Abscheidung Werte um 25°. *Dilimon et al.* unterstützt diese These ebenfalls.^[96] Auch diese Arbeitsgruppe hat qualitativ bessere Schichten auf oxidiertem Kupfer mit n-Dodecanthiol erhalten als mit Didodecyldisulfid. Sie erklären das schlechtere Abscheiden aufgrund der Disulfid-Bindungsspaltung. Für diese Spaltung werden Elektronen benötigt (s. Reaktionsgleichung 2). Erst danach kann die SAM-Bildung beginnen. Auch bei dem Disulfid **5** und einem Kupfersubstrat ist dies zu beobachten. Wenn das Kupfer mittels Säure von den Oxiden gereinigt wurde, konnte eine hydrophilere Schicht mit einem Kontaktwinkel von 25° erhalten werden. Trotz 5-fach höherer Konzentration konnte ohne Vorreinigung, also Kupfer mit Oxidschichten, ein Winkel von 64° erhalten werden.



3.8. Untersuchung mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)

Um auf molekularer Ebene die Kupferplättchen zu untersuchen, wurde die Rasterelektronenmikroskopie verwendet. Mittels eines Elektronenstrahls wird die Probenoberfläche abgerastert. In einer REM Aufnahme dieses polierten mit CD **2** beschichteten Kupferplättchen zeigte sich eine Anordnung der CD-Moleküle.

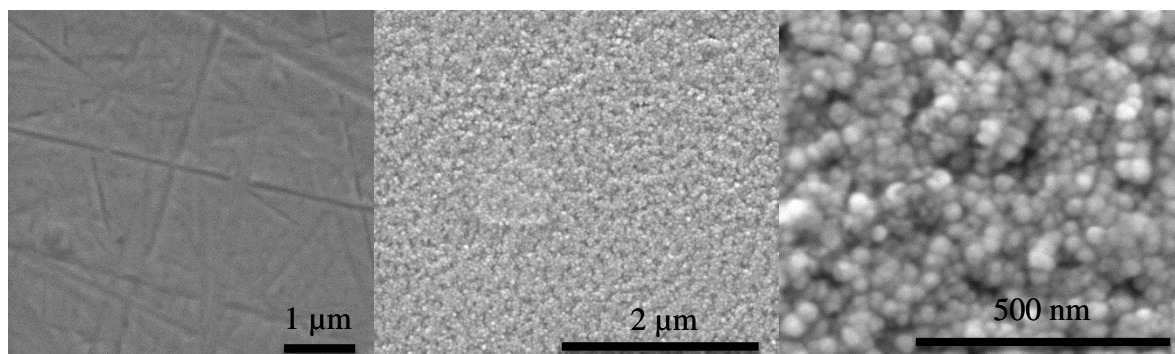


Abbildung 40: REM-Aufnahme einer unbeschichteten, polierten Kupferplatte, mittig und rechts REM-Aufnahmen des beschichteten Plättchens, 5.5 h 0.01 M.

In den REM-Aufnahmen sind viele kleine Kügelchen mit einer Größe von 63 nm zu erkennen (s. Abbildung 40). Ein β -CD ist ca. 1.54 nm breit.^[97] Somit besteht ein Kügelchen aus ca. 41 β -CDs.

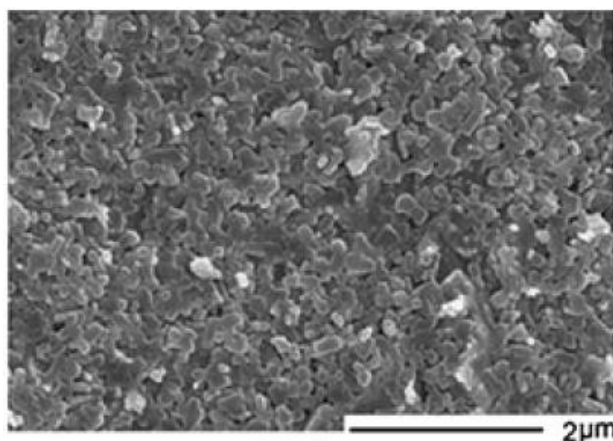


Abbildung 41: REM of n-Dodecylmercaptan auf Cu.^[52] Reprinted by permission from Springer/Nature, The Characterization of Self-Assembled Monolayers on Copper Surfaces by Low-Temperature Plasma Mass Spectrometry, Lin Ma et al.  2012

Ähnliche Anordnung einer Self-Assembly Layer hat Ma et. al veröffentlicht (s. Abbildung 41).^[52] Auch hier sieht man eine flächige Anordnung von mehreren Agglomeraten.

Der Einfluss des Lösungsmittels ist in den REM-Aufnahmen ebenso ersichtlich. Es scheinen sich Agglomerate auf dem Substrate bilden (s. Abbildung 42), da das Thiol-CD **3** nur mäßig in Ethanol löslich ist. Reines DMF wurde ebenfalls als Nullprobe ausgesucht um zu untersuchen, ob DMF eine Art Film hinterlässt, der verantwortlich für die kleinen Kontaktwinkel ist. Nach einer halben Stunde DMF Einwirkung von DMF auf das Substrat, wurde immer noch ein hydrophober Kontaktwinkel gemessen.

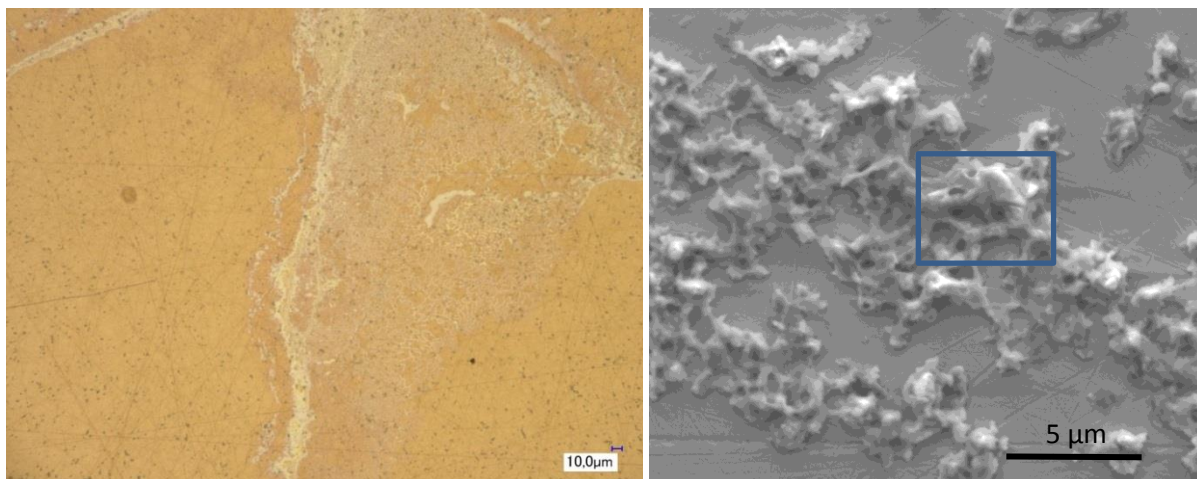


Abbildung 42: Mikroskop- und REM-Aufnahme eines polierten Bleches mit Thiol 3 in EtOH („CD-Straße“), Lösung gefiltert, nach 6d in 10⁻⁴ M Ethanollösung, blauer Kasten mittels EDX untersucht.

Die REM-Aufnahmen des polierten Bleches zeigen, dass sich die CDs agglomerieren und nicht als perfekte Monolage auf dem Kupfer ansammeln (s. Abbildung 42). Um sicher zu sein, dass diese Ansammlungen keine Kupferoxide, sondern eher CDs sind, wurde eine EDX-Aufnahme eines Feldes von ca. 5 μm x 5 μm (blauer Kasten in Abbildung 42) der Aufnahme aus Abbildung 42 durchgeführt. Die Abbildung 43 zeigt, dass neben Kupfer deutlich mehr C und auch S zu sehen sind, was für das CD-Derivat **3** spricht.

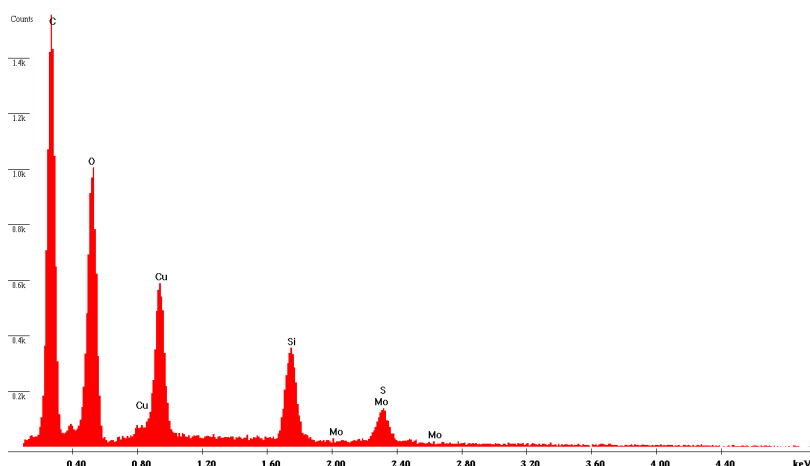


Abbildung 43: EDX-Aufnahme der „CD-Straße“ eines polierten Bleches (blaues Fenster).

3.9. Untersuchung des Bindungszustandes des Disulfids auf der Kupferoberfläche mittels X-Ray Photonen Spektroskopie (XPS)

Mit XPS (s. Experimenteller Teil, Kapitel 6.5, S. 140) kann der Bindungszustand des selbstangeordneten Moleküls untersucht werden. Die Elementzusammensetzung der Probe kann ebenfalls untersucht werden. Nach Müller et al. wurde die Probe von Dr. Frank Müller, AK Jacobs UoS vorbereitet und analysiert.^[98] Es wurden zwei zunächst polierte, anschließend mit dem Disulfid **4** beschichtete Kupferplättchen nach 10 min und 24 h Anordnungszeit untersucht.

Tabelle 16: Elementaranalyse der mit 20 mM Verbindung 4-Lösung beschichteten Kupferbleche (poliert, mit Ethanol gereinigt).

Probe	Cu %	O%	C%	N%	S%	Cl%
Cu-Scheibe 1	10.6	24.2	59.3	2.7	2.4	0.9
10 min						
Cu-Scheibe 2	11.3	3.9	61.8	10.3	12.7	0
24 h						

In Tabelle 16 die Elementaranalysen der mit **4** beschichteten Kupferplatten aufgelistet. Nach 24 h Assembly-Zeit wird kein Chlorid mehr auf der Kupferschicht gefunden. Somit konnten nur adsorptiv Disulfid **4**-Moleküle abgewaschen werden. Chloridionen sind das Gegenion des Disulfids **4**.

Die 10 min Assembly-Scheibe (Scheibe 1) besteht neben Cu/Cu₂O auch aus CuO (s. Abbildung 107 und Abbildung 108, Spektrenanhang S. 157). Die 24 h Assembly Probe (Scheibe 2), die sich deutlich länger in der Verbindung **4**-Lösung befand, bestand aus einer Cu/Cu₂O und Cu₂S-Schicht. Somit ist Kupfer(II)-oxid nicht mehr vorhanden.

Verbindung **4** kann bei (radikalischer) Bindungsspaltung des Disulfids entweder mit dem Pyridinring oder mit dem positiv geladenen Ammoniumrest abgeschieden werden (s. Abbildung 44). Nach radikalischer Bindungsspaltung entstehen ein Mercaptopyridin- und ein Ammoniumrestradikal. Durch den Pyridinring ist dieses Radikal vermutlich stabiler. Da die Alkylammoniumkette geladen ist, können sich die positiv geladenen Ketten gegenseitig abstoßen und die Anordnung auf dem Kupfer erschweren. Auch wenn das Kupferplättchen nach Reinigung unter Schutzgas gelagert wurde, sind laut der Elementaranalyse auch Sauerstoffatome vorhanden, was für Oxidschichten spricht. Auf oxidierten Kupferoberflächen haben es zudem die Disulfide schwerer abgeschieden zu werden, da sie zunächst Elektronen benötigen um ihre Bindung zu spalten.

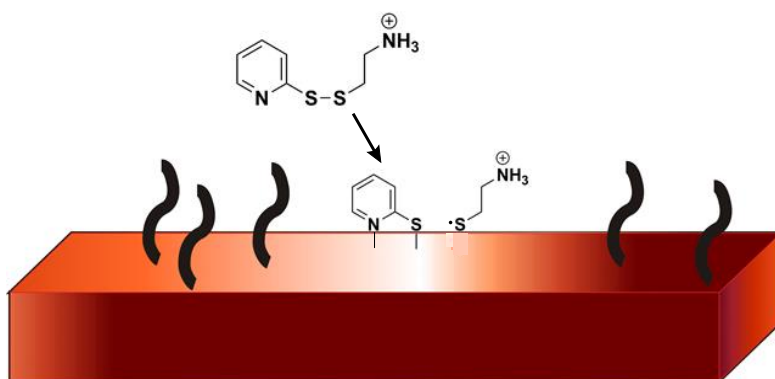
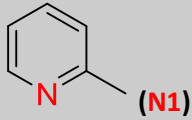
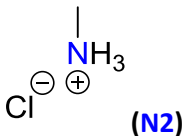


Abbildung 44: Schema der Abscheidung am Beispiel von Disulfid 4 auf Kupfer.

Tabelle 17: Gemessene Bindungsenergien von 4 auf dem Kupfersubstrat (10 min Anordnungszeit, Cu-Scheibe 1) im Vergleich mit der Literatur

Molekül	Bindungsenergie [eV]	Bindungsenergie [eV]	Anteil [%]
	Literatur	Gemessen	
 (N1)	399.3 ^[99]	399.7	90
 (N2)	401.5 ^[99]	401.2	10
Schwefel gebunden (Cu-S-R, S1)	162.7 ^[100]	162.6	91.3
Schwefel frei (HS-R, S2)	163.9 ^[100]	163.5	8.7

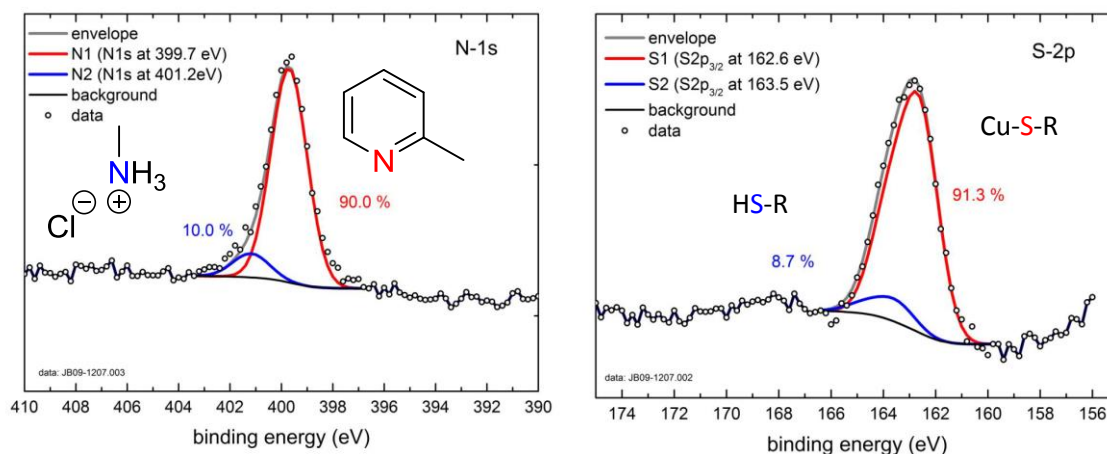
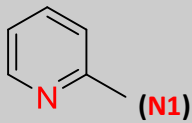
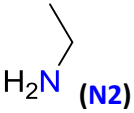


Abbildung 45: N-1S Spektrum und S-2p Spektrum der 10 min SAM Probe.

Im Schwefel S-2p-Spektrum ist die Cu-S-Bindung eindeutig nachgewiesen worden (s. Abbildung 45 und Tabelle 17, 162.6 eV, Dilimon hat 162.7 eV veröffentlicht, keine Cu⁺ SR Bindung).^[100] Schwefel bindet nach 10 min bereits an die Kupferoberfläche, es liegen nicht nur adsorptive Moleküle vor (ca. 8.7 %). Wenn nun das N-1s-Spektrum betrachtet wird, wird deutlich dass, 90 % der Schicht aus dem Mercaptopyridin-Reste besteht, was über den Stickstoff an das Kupfer bindet (s. Tabelle 17, bei 399.7 eV., Literatur: 399.3 eV).^[99] Die restlichen 10 % werden dem geladenen Alkylammoniumrest zu

geschrieben, welches aber nicht als Cu-N gebunden vorliegt (401.2 eV, Literatur 401.5 eV).^[99] Die Verhältnisse in beiden Spektren sind etwa gleich. Somit bindet das Molekül **4** zunächst wie in der Abbildung 44 abgebildet. Die positiv geladene Ammoniumkette bindet zunächst nicht mit dem positiv geladenen Stickstoff, sondern liegt noch als ungebundenes Teilchen vor.

Tabelle 18: Gemessene Bindungsenergien von **4 auf dem Kupfersubstrat (24 h Anordnungszeit, Cu- Scheibe 2) im Vergleich mit der Literatur**

Molekül	Bindungsenergie [eV]		Anteil [%]
	Literatur	Gemessen	
	399.3 ^[99]	399.7	62.8
	400.2 ^[101]	401.2	37.2
Schwefel gebunden (Cu-S-R, S1)	162.7 ^[100]	162.6	60.1
Schwefel frei (HS-R, S2)	163.9 ^[100]	163.5	39.9

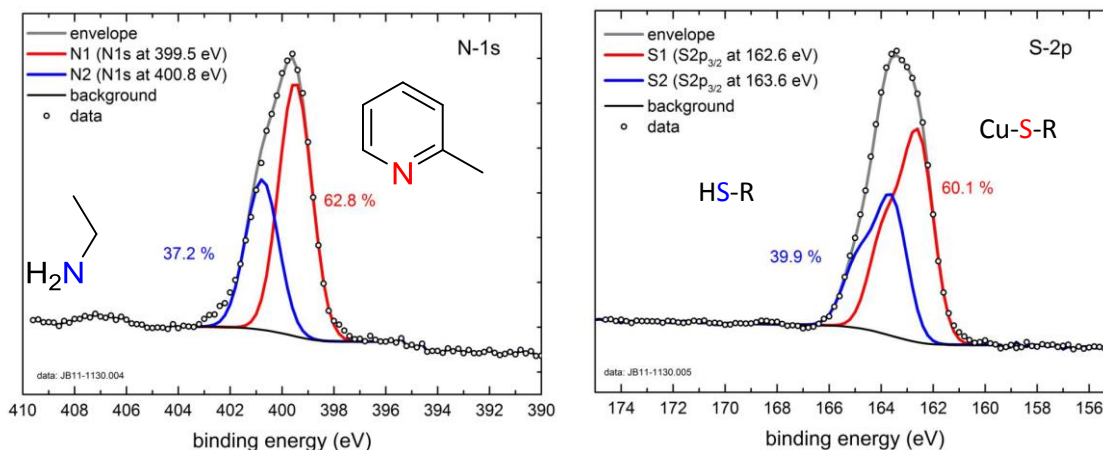


Abbildung 46: N-1S Spektrum und S-2p Spektrum der 24 h SAM-Probe.

Je länger die Anordnungszeit ist, umso eher bindet der Ammoniumrest an das Kupfer bzw. das Pyridinmolekül wird eventuell auch durch das positiv geladene Kettenende verdrängt (s. Abbildung 46). *Dilimon* findet ungebundenes Thiol bei einer Bindungsenergie von 163.9 eV.^[100] Der bei **4** gefundene Wert liegt bei sehr vergleichbaren 163.6 eV. Für Cu-S-Bindungsenergien werden bei *Dilimon* 162.7 eV angegeben (s. Tabelle 18). Auch hier ist der bei dem Disulfid **4** bestimmte Wert von

162.6 eV vergleichbar. Die Verhältnisse zwischen Mercaptopyridin und gebundenem Alkylammoniumverbindung haben sich nun auf 37.2 % und 62.8 % verändert.

Im Schwefel S-2p-Spektrum wird dann offensichtlich, dass die Schicht nun aus 60 % über den Schwefel gebundenes Mercaptopyridin Molekül und zu 40 % über den Schwefel gebundenen Alkylaminschwänzchen besteht.

Wenn das Kupfersubstrat also nur 10 min in Lösung aus **4** gelegt wird, bindet das abgespaltene Mercaptopyridin über den Schwefel und Stickstoff an (ca. 90 %). Der Ammoniumalkylrest bindet eventuell über den Schwefel, aber keineswegs über den geladenen Stickstoff. Nach 24 h Assemblyzeit bindet noch zusätzlich der Ammoniumrest an das Kupfer an. Eventuell können das Proton und das Chloridion zu Salzsäure werden, die nach der Assemblyzeit abgewaschen wurde.

Bei beiden Zeiten liegen immer ungebundenes Thiol vor (10 min 10 %, 24 h bereits 40 %). Somit ordnen sich bei längerer Zeit adsorptiv gebundene **4** an, die nicht mehr bis zur Kupferoberfläche gelangen können.

3.10. Zusammenfassung und Ausblick: Monolayer auf Kupfer für dessen Korrosionsschutz

Es konnten erfolgreich wasserlösliche Disulfid-Cyclodextrin-Derivate hergestellt werden. Erstmals konnte ein Thiol- β -Cyclodextrin mittels Self-Assembly als Schicht auf Kupfer in geeignetem Lösungsmittel Dimethylformamid abgeschieden werden (0.01 M Lösung, s. Abbildung 47). Dabei konnte ein Belegungsgrad von 86-95 % erreicht werden. Mittels Ellipsometrie konnte herausgefunden werden, dass 19 CD-Tori übereinander auf dem Kupfersubstrat adsorbiert sind. Es könnten die Schichtdicken von weiteren abgeschiedenen Derivaten auf polierten Blechen untersucht werden.

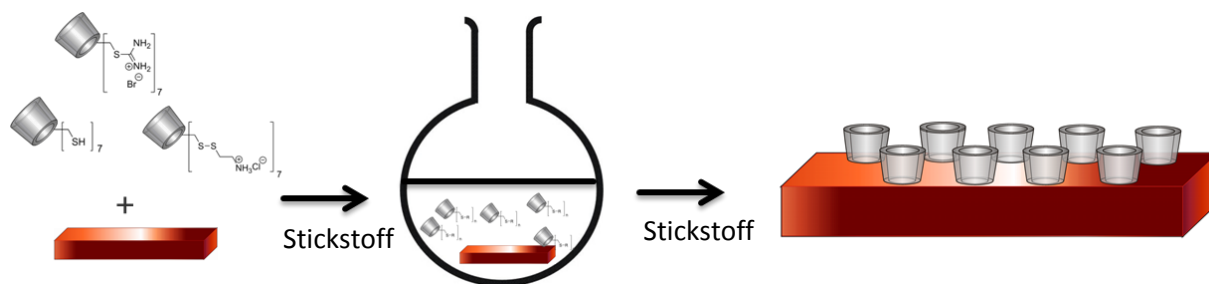


Abbildung 47: Schema zur Herstellung von Self-Assembly Schichten aus CD auf Kupfer.

Eine Temperaturerhöhung kann bei Self-Assembly auch hilfreich sein. Ebenfalls könnte eine Temperaturerhöhung der Abscheidung des wasserlöslichen Thioronium-CDs **2** helfen. *Bozna et al.* haben durch Erhöhung der Abscheidetemperatur auf 65 °C das geladene hepta-Thiosulfat-CD auf Gold abscheiden können.^[90]

Da das Substrat Kupfer schnell oxidiert, sind in der Regel die Kupfer-Oberflächen mit Oxiden versehen. Disulfide benötigen in der Regel oxidfreie Schichten, da sie zuerst reduziert werden müssen.^[76] Das Disulfid **4** konnte trotz leicht oxidiert Kupfer-Oberfläche auf einem Kupferdraht abgeschieden werden. In einer 50 mM Lösung an **4** konnten dabei Widerstände von 583 k Ω erreicht werden (s. Abbildung 48). Der erreichte Belegungsgrad von 96 % mit einer sehr geringen

Konzentration von 20 mM in wässriger Lösung in nur 10 min ist ein sehr gutes Ergebnis um das Molekül als Korrosionsschutz auf Mikroelektronik einzusetzen.

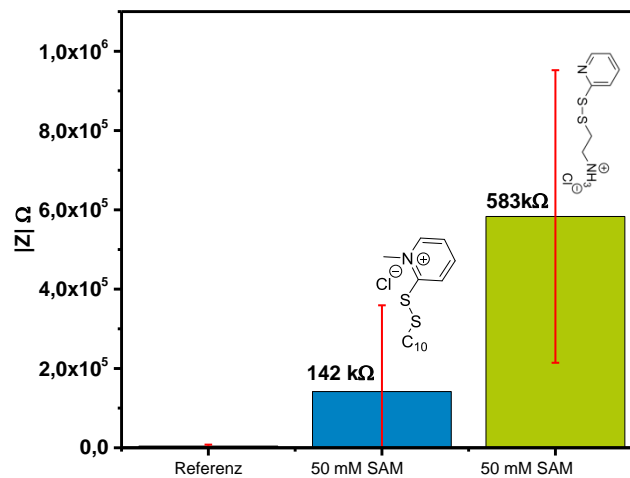


Abbildung 48: Widerstände (Bode-Diagramm, 2.2 Hz) der Kupferdrähte beschichtet mit Verbindung 4 und 9 in Ferricyanidlösung.

Es konnten ebenso erfolgreich mit Methyltriflat ein wasserlösliches Pyridinium-Disulfide hergestellt werden. Auch diese zeigten in einer Abscheidung auf Kupfer Widerstände. Jedoch erreichten sie nicht die Widerstände, wie 4 erzeugt hat (s. Abbildung 48).

Kwok erreichte deutliche höhere Widerstände bei electro-assisted hergestellten Schichten (4-Hydroxythiophenol in Dimethylformamid).^[74] Die Impedanzspektren wurden in wässriger Natronlauge aufgenommen. Aus diesem Grund könnten die Kupferdrähte mit 4 ebenfalls in wässriger Natronlauge untersucht werden um sie mit *Kwok* vergleichen zu können.

4. Kenntnisstand: Synthese von Polyrotaxanen mittels *rotaxa*-Polymerisation und Quervernetzung des Polymerrückgrates

Die *rotaxa*-Polymerisation ist eine freie radikalische Copolymerisation eines hydrophoben Monomers, was in einem Gast komplexiert ist. Die Polymerisation erfolgt in Wasser. Der Gast wird durch Copolymerisation eines sperrigen Comonomers vom Abfädeln gehindert.^[47] In einer der Emulsionspolymerisation ähnlichen Reaktion gelang es *Kali et al.* erstmals ein Cyclodextrin-Polyrotaxan in einer Eintopf-Reaktion im wässrigen Medium zu synthetisieren.^[47] Dadurch können weitere Polymere für die Bildung von Polyrotaxanen verfügbar gemacht werden, die sonst wegen ihrer geringen Wasserslöslichkeit schwierig als Polyrotaxan herzustellen sind.^[36]

Das Monomer war dabei wasserunlösliches Isopren, Styrol der Stopper und randomly methylated β -Cyclodextrin (RAMEB) das aufgefädelt Molekül. Mit Hilfe des RAMEBs konnte dadurch ein wasserlöslicher Monomer-CD Komplex erhalten werden. Der Starter 2,2'-azobis[2''-(2'''-imidazolin-2'''-yl)propan]dihydrochlorid (VA-044) zeigte sich als wasserlöslicher Initiator der Wahl, so dass dieser auch für das hier beschriebene Polyrotaxan-System gewählt wurde. *Kali* zeigte, dass 35 °C bei einer Reaktionszeit von drei Tagen als den besten Temperatur-/Zeitbereich für das Isopren/Styrol/RAMEB-System zu den besten Ausbeuten führt. Für die Synthese des neuen Polyrotaxan-Systems wurde deshalb bei einem ähnlichen Temperaturbereich von 38 °C polymerisiert.

Das Monomer Isopren neigt bei der radikalischen Polymerisation zur Quervernetzung. *Morton* hat für die Monomere Butadien, Isopren und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) Quervernetzungsraten ($k_{\text{Quervernetzung}}$) bei 60°C bestimmt (s. Tabelle 19).^[102] Die Methylgruppe schirmen die Doppelbindung ab, so dass die Reaktion an einer Doppelbindung im Polymer erschwert wird.

Tabelle 19: Quervernetzungsraten ($k_{\text{Quervernetzung}}$) für die Monomere Butadien, Isopren und DMB bei 60 °C

Monomer	$k_{\text{Quervernetzung, 60°C}} / *10^{-6}$
Butadien	200
Isopren	34
DMB	9

Es werden 6 % 1,2-Strukturen in der radikalischen Emulsionspolymerisation von Isopren gefunden und sogar 20 % der Nebenreaktion zu 1,2-Seitenketten (s. Abbildung 49).

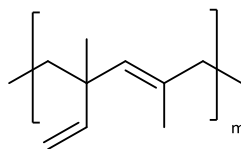
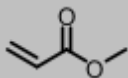
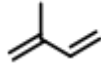
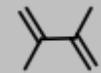
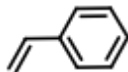


Abbildung 49: Strukturformel der Seitenketten (1,2-Verknüpfung) des Isoprens.

Aufgrund der geringeren Quervernetzungsrates wurde die *rotaxa*-Polymerisation von DMB favorisiert um Quervernetzungen und somit Ausbeuteeinbußen zu umgehen. Nebenprodukte sollen im Sinne der Nachhaltigkeit vermieden werden. Zudem hat DMB eine höhere Bindungskonstante mit RAMEB als Isopren ($K_{\text{DMB}} = 133 \text{ M}^{-1}$, $K_{\text{Isopren}} = 65 \text{ M}^{-1}$, im AK Wenz durch B. Bossmann über GC bestimmt).

Die Fähigkeit zur Selbstheilung steigt sobald die Ringe mehr Freiheit haben auf dem Rückgrat hin und her zu rutschen.^[103] Deshalb wird ein geringer Auffädelungsgrad angestrebt. Um den Auffädelungsgrad zu verringern, sollte ein Polyrotaxansystem mit einem Comonomer hergestellt werden, das nicht in die Kavität des RAMEBs passt, aber sehr gut polymerisiert und wasserlöslicher ist. In diesem Fall wurde Methylacrylat (MA) als Copolymer gewählt. Gegenüber Styrol hat Methylacrylat eine größere Kettenfortpflanzungskonstante ($k_{p, \text{Styrol}} = 176$, $k_{p, \text{MA}} = 2090$).^[104] RAMEB bindet Methylacrylat kaum in der Kavität (Bindungskonstante $K < 10 \text{ M}^{-1}$, s. Tabelle 20). Zur Bestimmung der Bindungskonstante wurden die Monomere in Wasser gegeben und mit RAMEB versetzt. Es wurde jeweils eine Probe entnommen und in der Gaschromatographie (GC) vermessen. Wenn das Monomer komplexiert wurde, wurde die Menge an Monomer in der Gasphase weniger. Mit Erhöhung der RAMEB-Konzentration wurde der Partialdruck in dem System geringer. Die Bindungskonstante K_s wurde aus der Abhängigkeit des Dampfdruckes des Gastes von der Konzentration des RAMEBs bestimmt.^[105]

Tabelle 20: Übersicht der Monomerlöslichkeit in Wasser und Bindungskonstanten der Monomere mit RAMEB

Monomer	Löslichkeit in Wasser [mM]	K_s [M ⁻¹]
	600	<10
	10	65
	2	133
	2	215

Messungen durch B. Bossmann, AK Wenz

4.1. Reaktionsführung und Abtrennung der Polyrotaxane, Partikelgrößenverteilung der ternären rotaxa-Polymerisation

Die Monomere wurden in eine RAMEB-Lösung gegeben und kurz gerührt. Der Starter VA044 wurde im Anschluss hinzugegeben und die Copolymerisation wird durch Erwärmen gestartet. Nach zwei Tagen wurde das Polymerlatex trüber und die Dispersion wurde bei 80 °C abfiltriert. Diese heiße Aufarbeitung wurde verwendet, damit das Rotaxan gut abfiltrierbar war, da es leichter in der Hitze agglomeriert hat. Ein anderer Grund ist, dass bei erhöhter Temperatur die Komplexstabilität zwischen den Pseudopolyrotaxan und RAMEB (und auch der Styrol-RAMEB Komplex) nicht mehr gegeben ist. Nach anschließendem Trocknen im Ofen bei 80 °C ergab sich ein weißer gummiartiger Feststoff. Bei der Emulsionspolymerisation sind Partikelgrößen von Bedeutung, deshalb wurden die entnommenen Proben mit einem Partikelgrößenmessgerät untersucht (Mastersizer 2000, A. Schorr, Institut für neue Materialien). Oligomerradikale agglomerieren ab einer bestimmten Länge nach einiger Zeit und werden durch den Emulgator stabilisiert, was in Abbildung 50 nach zwei Stunden beobachtet werden kann (grüne Linie, es kommt zu einer bimodalen Verteilung aus kleinen und größeren Partikeln).^[49]

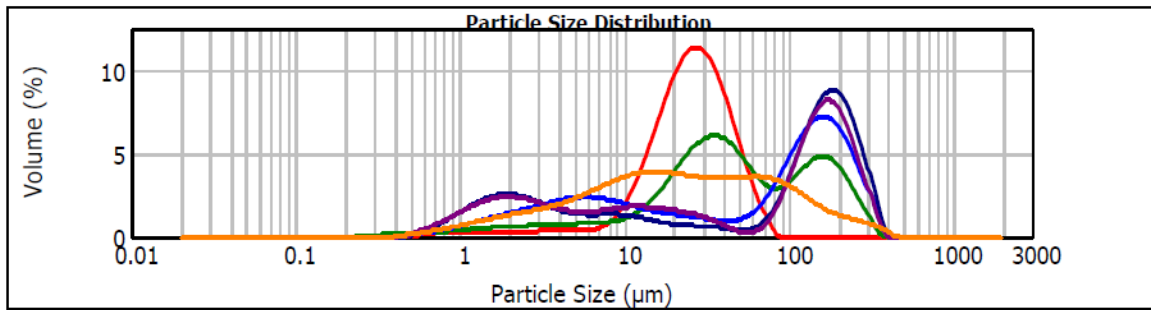


Abbildung 50: PR_1 I (30 min), II (2 h), III (18 h), IV (24 h), V (26 h), VI (42 h).

Nach einer halben Stunde ist zunächst nur eine monomodale Teilchenverteilung bei ca. 50 µm zu beobachten. In dieser Zeit durchläuft die Teilchengröße ein Maximum und bleibt dann in der Regel konstant. Im Zeitraum von 18-26 h ist zu sehen, dass vorwiegend Teilchen um die 200 µm beobachtet werden. Ein weiteres Indiz für das kontinuierliche Wachstum ist eine enge Teilchengrößenverteilung, was durch die sogenannte „Spanne“ beschrieben werden kann (s. Formel 6). Die Spanne gibt Auskunft über die Einheitlichkeit der Probe. Die Spanne ist mit folgender Formel 6 beschrieben:

Formel 6:
$$\text{Spanne} = \frac{d(90) - d(10)}{d(50)}$$

In dem Zusammenhang der Partikelgrößenverteilung wird unter anderem der Wert d(90) gemessen. D(90) ist der Punkt, an dem Minimum 90 % des totalen Volumens der gesamten Probe enthalten sind (s. Tabelle 21). Die Spanne gibt an wie weit der d(90) Volumenanteil von den d(10) Volumenanteil entfernt ist. Der Wert wird mit dem d(50) Mittelwert normalisiert.

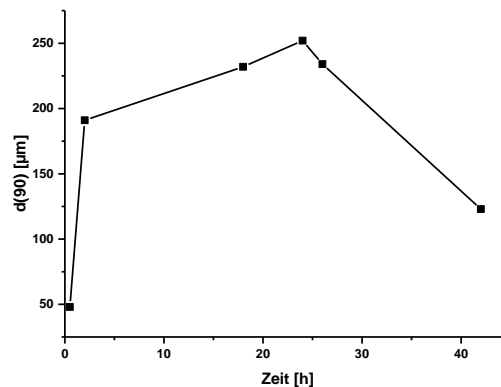


Abbildung 51: Partikelgrößenverteilung d(90) [µm] des Ansatzes PR_1 gegen die Zeit [h].

Es werden also keine größeren Agglomerate oder neue Teilchen gebildet. Es kann bei fortschreitender Polymerisation auch nochmal zur Senkung der Teilchengröße kommen. Dies ist auch im Fall der Synthese von PR_1 erfolgt. Die Teilchengröße stieg bis ca. 230 µm und sank nach 42 h wieder auf 120 µm ab (s. Abbildung 50 und Abbildung 51). Der Ansatz PR_1 wurde mit der Zeit uneinheitlicher. Nach 2 h und nach 42 h war der Maximalwert der Spanne erreicht. Somit war zu diesem Zeitpunkt der Volumenanteil d(10) deutlich anders als der d(90) Anteil. Agglomerate können sich gebildet haben oder die Reaktion ist noch nicht vollständig gewesen. Es wurden nur zwei Tage als Reaktionszeit gewählt, da es zu Quervernetzung kam, je länger die Reaktion geführt wurde. Schutzkolloide könnten dabei helfen reproduzierbare Dispersionen zu erhalten.^[49]

Tabelle 21: Partikelgrößenverteilung des Ansatzes PR_1 pro Zeit/Probe

PR_1	Zeit [h]	d(90) [μm]	Spanne
I	0.5	48	1.43
II	2	191	4.31
III	18	232	2.66
IV	24	252	2.17
V	26	234	2.57
VI	42	123	5.63

4.2. Einfluss von Reglern auf die Quervernetzung

Um nun herauszufinden, ob es zu Quervernetzungen kam, wurde das getrocknete Polyrotaxan-Gummi in Chloroform gelöst. Die quervernetzten Anteile lösen sich nicht in Chloroform. Je mehr Dimethylbutadien oder Methylacrylat relativ zu RAMEB eingesetzt wurde, umso mehr Quervernetzung wurde gefunden. Der vorerst erfolgreichste Feed (in Bezug auf Ausbeute und Handhabung bei der Aufarbeitung) des ternären Systems ist RAMEB:DMB:MA:Sty, 1:2:2:0.1. Dieser Feed war zunächst mit quervernetzten Anteilen verbunden (s. **PR_2**, Quervernetzter Anteil 36.3 % und **PR_3** 7.1 %, s. Tabelle 22).

Zur Aufarbeitung wurde das Rotaxan bei 80 °C heiß abfiltriert, da es bei dieser Temperatur agglomeriert in Wasser vorlag. Da die Quervernetzung zwischen 36 % und 7 % schwankte, wurde vermutet, dass diese heiße Aufarbeitung die Quervernetzung beschleunigt. Es könnte nicht reagierter Initiator bei der Wärme weiter reagieren. Deshalb wurde ein Polyrotaxanansatz **PR_6** bei der Aufarbeitung geteilt und zur einen Hälfte wurde Hydrochinon als Radikalfänger **PR_6a** (4-Methoxyphenol, MeHQ) hinzugegeben. Dieser erhöhte die Quervernetzung auf 44 %. Als weitere Aufarbeitungsart wurde kaltes Wasser mit 10 Vol.% Ethanol getestet (**PR_6b**). Dieser sollte der Agglomeration des Polyrotaxane dienen und eventuelles Pseudorotaxan verhindern. Da die CD bei einem Pseudorotaxan mit Ethanol wieder abfädeln.^[46] Diese kalte Aufarbeitung hat 41 % Quervernetzung ergeben.

Es wurde ebenfalls vermutet, dass die Quervernetzung mit der Startermenge ansteigt. Sobald die Startermenge um 23 % reduziert wurde, wurde keine Quervernetzung mehr beobachtet. Die Ausbeute ist im Vergleich zu **PR_3** um ca. 50 % geringer und zu **PR_2** um 21 %. Somit ist die Ausbeute bei einer Initiatorkonzentration von 0.0043 M zu gering. Eine Verdopplung der Startermenge auf 0.0086 M verursachte wieder vermehrtes Quervernetzen (Ausbeute_{quervernetzt} nicht bestimmt) und die Ausbeute sank auf 7 g / 100 g RAMEB. Die Molmasse war ebenso geringer und lag bei 35 kDa.

Tabelle 22: Übersicht der Polyrotaxan-Ansätze, Feed: RAMEB:DMB:MA:Sty, 1:2:2:0.1, 100 ml Ansatz, heiße Aufarbeitung ($T_{\text{Aufarbeitung}} = 80\text{ °C}$) oder Raumtemperatur in Ethanol/Wasser-Mischung

Polyrotaxan	CTA	Bedingungen Startermenge	Ausbeute g/100 g RAMEB#	Mw [kDa]
			Anteil _{quervernetzt}	PD
PR_2	/	Heiße Aufarbeitung	10.4	42
		0.0043 mol/L	36.3%	5.7
PR_3	/	Heiße Aufarbeitung	15.0	66
		0.0043 mol/L	7.1%	7.2
PR_4	/	Doppelte Menge	7.2	35
		Starter 0.0086 mol/l	nb.	5.4
PR_5	/	Heiße Aufarbeitung	8.2	63
		Starter: 0.00344 mol/L	0%	6.40
PR_6a	/	MeHQ (dreimal 10 mg) & heiße Aufarbeitung	6.4	42
		0.0043 mol/L	43.5%	4.5
PR_6b	/	10 Vol.% EtOH & N ₂ gespült	10.6	38
		0.0043 mol/L	40.5%	5.1
PR_7	/	MeHQ (0.14 %, nach heißer Aufarbeitung), zur Lagerung PR_7	10.0	57
		0.0043 mol/L	19.1%	6.5
PR_8	0.068 % CTA/Monomer CCl ₄	10 Vol.% EtOH & N ₂ gespült	12.3	54
		0.0043 mol/L	0%	6.7
PR_9	0.068 % CTA/Monomer DDT	10 Vol.% EtOH & N ₂ gespült	8.7	26
		0.0043 mol/L	0%	3.0
PR_10	0.68 % CTA/Monomer CCl ₄	10 Vol.% EtOH & N ₂ gespült	12.5	51
		0.0043 mol/L	0%	6.0

#Ausbeuten mit freiem RAMEB, deshalb etwas höher als bei umgefällten Rotaxanen

Es reichte nicht aus, das Monomer Isopren zu DMB zu wechseln, es wurde dennoch Quervernetzung beobachtet. Die Molmasse bzw. Quervernetzung kann mittels Reglern, sogenannten Chain Transfer Agents (CTAs), gesteuert werden.^[106] *Smith* erwähnte, dass Thiole Molmassen von Polystyrol-co-butadien regeln können.^[106] Als Regler wurden Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) und Dodecanthiol (DDT) verwendet. Da wenige Mengen an (Thiol-)CTAs ausreichen können aufgrund ihrer großen Übertragungskonstante, wurden die Polyrotaxanansätze mit Verhältnissen CTA/Monomer < 1 versetzt. Es wurde sich dabei an *Barudio et al.* orientiert, der Dodecanthiol (DDT)/Monomer-Verhältnisse zwischen 0.001 und 0.1 eingesetzt hatte.^[107] Neben Thiolen können auch halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 und Tetrabromkohlenstoff CBr_4 verwendet werden.^[108] *Whang* beschreibt CBr_4 als CTA in der (Lösungs)polymerisation von Styrol.^[108,109] Es wurde CCl_4 für das Polyrotaxansystem verwendet, weil es als Flüssigkeit leichter ins System hinzugegeben werden kann. CBr_4 ist ein Feststoff und muss zuerst gelöst werden.

Wenn 0.1 mmol entgastes CCl_4 CTA zur Rotaxansynthese gegeben werden (CTA/Monomer = 0.068 %), wird ein Polyrotaxan **PR_8** mit 12 g / 100 g RAMEB erhalten. Diese Ausbeute ist höher geworden als **PR_2**, aber etwas weniger als bei dem Ansatz **PR_3**. Die Molmasse von 54 kDa ist größer als die Masse des Polyrotaxans **PR_2**. Jedoch geringer als die Masse von **PR_3** (66 kDa). Wenn DDT (0.1 mmol) eingesetzt wird, wird eine deutlich geringere Masse von 26 kDa erhalten. Die Ausbeute von 8 g / 100 g RAMEB ist ebenfalls geringer als bei dem Ansatz **PR_8**. Wenn die CCl_4 Menge auf 1.0 mmol erhöht wurde (CTA/Monomer = 0.68 %, **PR_10**, Tabelle 22), wurde die Molmasse kaum weniger (**PR_8**, 54 kDa, **PR_10**, 51 kDa) und die Ausbeute stieg auf 12.5 g / 100 g RAMEB.

Es scheint, dass Dodecanthiol einen größeren Einfluss auf die Molmasse hat und wurde deshalb für weitere Synthesen verwendet. Zudem ist Tetrachlorkohlenstoff giftig und das Rotaxansystem soll industrielle Anwendung finden. Darüber hinaus soll die Rotaxansynthese nach *Anastas* und *Werner* im weitesten Sinne der 12-Prinzipien entwickelt werden.^[6]

Um die Ausbeute zu erhöhen und das Upscalingvermögen zu untersuchen wurde das Polyrotaxansystem von einem 100 ml Ansatz zu einem 500 ml Reaktor Ansatz upgescaled (**PR_11***, **PR_12***, **PR_13***, Feed der Bestandteile: RAMEB:DMB:MA:Styrol, 1:2:2:0.1 s. Abbildung 53). Durch Einsatz eines Reaktors konnte der Druck an Schutzgas auf 0.5 bar erhöht werden. Es konnte bei einem weiteren getesteten Reaktor zwei bar Druck in den Reaktionsraum gegeben werden (s. **PR_1***, 1,2 L Reaktor). Der Gegendruck wurde zur Dichtigkeitsprüfung und zur Unterstützung der Löslichkeit der Monomere in Wasser genutzt. Die Erhöhung des Gegendrucks führt zu einem höheren Partialdruck der Gasphase und folglich zu einer höheren Konzentration in Lösung. Als Aufarbeitung wurde aus den vorherigen Versuchen die kalte Ethanol/Wasser Methode angewendet. Die CTA/Monomer Konzentration wurde bei **PR_11***, **PR_12*** und **PR_13*** bei 0.013 % gehalten. Die Komplexierungs- und Mischzeit der Monomere in der RAMEB-Lösung wurde bisher nicht beachtet. Je länger Zeit das System hat bis es gestartet wurde, umso reproduzierbarer waren die Ergebnisse. Wenn die Reaktion schnell nach Zugabe der Monomere und Regler gestartet wurde, wurden geringere Molmassen erhalten (**PR_11*** 26 kDa, **PR_12*** 21 kDa, s. Abbildung 53). Die Ausbeute von 8.5 g / 100 g RAMEB sind geringer als bei **PR_13*** und **PR_1*** (11 g / 100 g RAMEB und 11.8 g / 100 g RAMEB). Die Anzahl der Ringe pro Kette wurde ebenfalls größer je länger das System Zeit hatte zu equilibrieren (N_{CD} stieg von 0.6 Ringe pro Kette auf 0.8 Ringe pro Kette). Durch die Copolymerisation konnte erfolgreich der Auffädelungsgrad verringert werden. Ebenfalls konnte die Molmasse auf 57 kDa erhöht werden (s. **PR_13***). Zur Untersuchung des Auffädelungsgrades wird die Gesamtmenge

an CD $\text{wt.}\%_{\text{ges}}$ über den Drehwert in Chloroform bestimmt. Die freie Menge an RAMEB wird über die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt (mittels Kalibrierung). Über Formel 7 kann der Auffädelungsgrad bestimmt werden.

Formel 7: $\text{wt.}\%_{\text{aufgefädelt}} = \text{wt.}\%_{\text{gesamt}} - \text{wt.}\%_{\text{frei}}$

In allen synthetisierten Rotaxanen ist freies RAMEB enthalten. Um ein definiertes System zu erhalten und die Zusammensetzung bestimmen zu können, vor allem für spätere Anwendungen wie gezielte Vernetzungen als Polyurethansystem, werden die Rotaxane erneut in THF gelöst und in Wasser gefällt (PR_* bedeutet umgefälltes Polyrptaxan). Nach Umfällen sind die größten Anteile an freiem RAMEB entfernt (s. Abbildung 56). Ein Rest an freiem, nicht aufgefädelten RAMEB bleibt übrig (2-5 w%, s. Elugramm bei ca. 21 mL), der mittels GPC bestimmbar ist. Ein weiteres Lösen und Fällern des Polyrotaxans hat die freie RAMEB Menge nicht erneut erniedrigt. Die wenigen Mengen an freiem RAMEB können sich eventuell beim erneuten Fällern/Agglomerieren wieder in das gefällte Polyrotaxan einbinden.

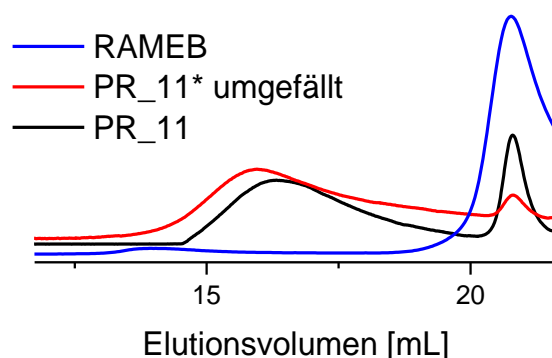


Abbildung 52: Elutionskurven eines Polyrotaxans vor (PR_11) und nach dem Umfällen (PR_11*) aus Wasser, RAMEB.

4.3. Bestimmung der Zusammensetzung der Polyrotaxane

Die Zusammensetzung der Polyrotaxane wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt (s. Abbildung 53). Bei einem ternären Polyrotaxansystem liegen die Styrol-H-Atome bei 7.14 ppm mit einer Protonenzahl $z = 5$ und bei 2.25 - 0.7 ppm mit $z = 3$ H Atomen, RAMEB ist bei 5.03 ppm mit $z = 7$ H und bei 3.65 ppm liegen die Rückgrat H-Atome des RAMEBS mit $z = 78$ H. DMB wird bei ca. 2.3 ppm mit $z = 0.5$ H und bei ca. 1.8 ppm mit $z = 9.5$ gefunden. Die Spektren werden auf das Rückgrat des RAMEBs und MA auf Integral $I = 78$ normiert (MA: drei H-Atome der Methylgruppe an der Estergruppe $\text{H}_{a,b,c}$). Ebenfalls werden weitere Peaks drei H-Atome bei 2.7 ppm - 1.1 ppm erwartet ($\text{H}_{d,e}$).

PR_BRU008E_END_001001R.ESP

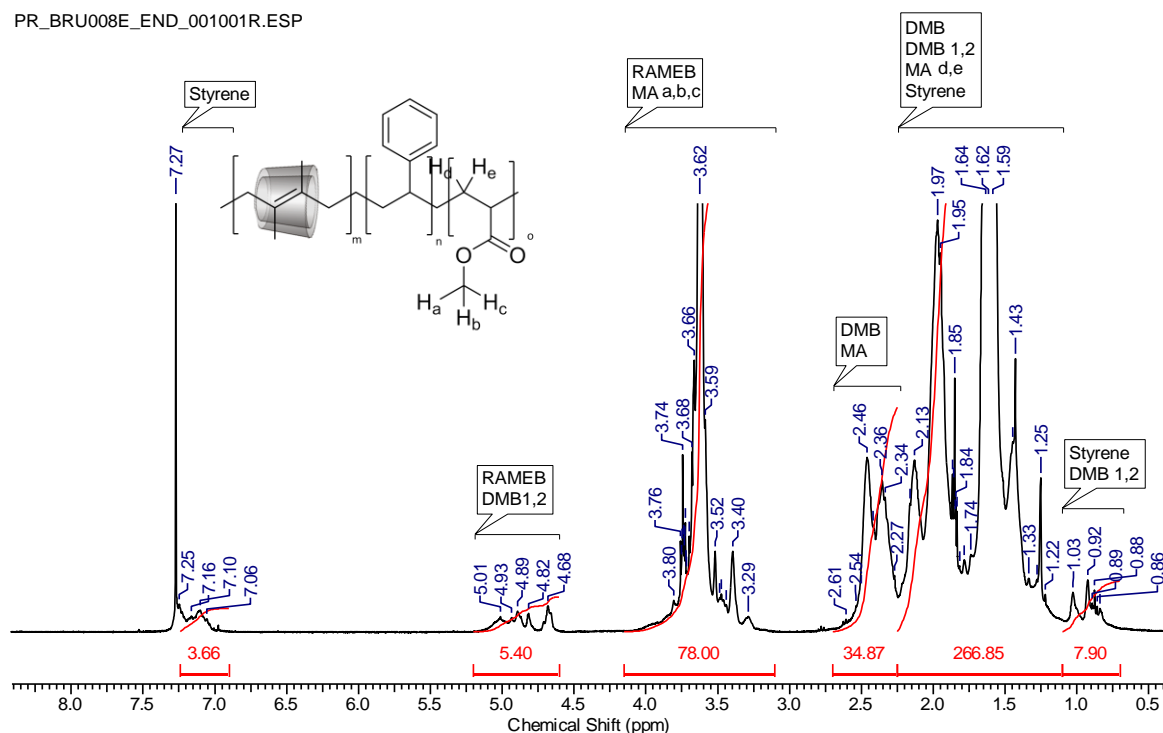


Abbildung 53: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Polyrotaxan PR_1*, * bedeutet umgefällt.

DMB kann zur „Seitenkettenpolymerisation“ neigen und neigt dazu als DMB 1,2 eingebaut zu werden (s. Abbildung 54).^[110] Im Protonenspektrum sind die H-Atome der Doppelbindung bei 4.82 ppm zu finden. Yuki hat anionisch mit Butyl-Lithium in Tetrahydrofuran DMB polymerisiert und ebenfalls ähnliche Verschiebung gefunden.^[110]

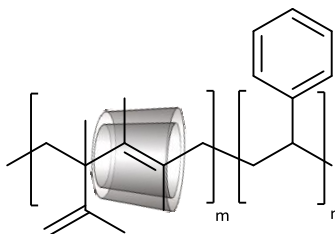


Abbildung 54: Strukturformel eines Polyrotaxans mit MA, DMB (1,2 und 1,4 verknüpft) und Styrol, Ring: RAMEB.

Über eine Multikomponenten Analyse kann Rückschlüsse auf die Zusammensetzung geschlossen werden. Der Molenbruch χ_i der einzelnen Komponenten (RAMEB, MA, DMB + DMB1,2 und Styrol) kann über das Integral I_i und die Protonenzahl z_i bestimmt werden (s. Formel 8).

$$\text{Formel 8: } \chi_i = \frac{I_i/z_i}{\sum(I_i/z_i)} w_i = \frac{w_i/M_i}{\sum(w_i/M_i)} = \frac{w_i/M_i}{\left(\frac{w_{\text{RAMEB}}}{M_{\text{RAMEB}}}\right) + \left(\frac{w_{\text{MA}}}{M_{\text{MA}}}\right) + \left(\frac{w_{\text{DMB}}}{M_{\text{DMB}}}\right) + \left(\frac{w_{\text{DMB1,2}}}{M_{\text{DMB1,2}}}\right) + \left(\frac{w_{\text{Sty}}}{M_{\text{Sty}}}\right)}$$

Die Massenanteile w_i können über die Polarimetrie bzw. das Protonenspektrum bestimmt werden. Durch den Quotient aus den spezifischen Drehwerten des Polyrotaxans und des RAMEBs kann w_{RAMEB} bestimmt werden. Über das NMR-Spektrum können die Anteile der anderen Komponenten hinzu

addiert werden, so dass am Ende ein Massenanteil von 100 w% resultiert. In Tabelle 23 ist eine Übersicht der Massenanteile von **PR_1*** berechnet über die Multikomponentenanalyse.

Tabelle 23: Berechnung des Molenbruchs von Ansatz PR_1*

	Σ	RAMEB	MA	DMBD	DMB 1,2	Styrol
M						
[g/mol]		1311	86.09	82.15	82.15	104.15
Gehalt Wirt aus [α]						
[wt.%]		2.6	42.0	50.4	2.0	3.0
w_i/M_i	1.15702	0.00195	0.48786	0.61406	0.02435	0.02880
Molenbruch χ_i						
(gerundet)	1.0	0.002	0.422	0.530	0.021	0.025
Molverhältnis						
(auf RAMEB bezogen)		1.0	250.2	315.1	12.5	14.8

Am Beispiel von DMB wird der Molenbruch für **PR_1*** wie folgt berechnet (s. **Formel 9**):

$$\text{Formel 9: } \chi_i(\text{DMB}) = \frac{50.4 \text{ wt.\%} / 82.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{\left(\frac{2.6 \text{ wt.\%}}{1311 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) + \left(\frac{50.4 \text{ wt.\%}}{82.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) + \left(\frac{2 \text{ wt.\%}}{82.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) + \left(\frac{3 \text{ wt.\%}}{104.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right)} = 0.530$$

Das Molverhältnis in Bezug auf RAMEB erhält man durch (s. **Formel 10**):

$$\text{Formel 10: Molverhältnis} = \frac{\chi_i(\text{Komponente})}{\chi_i(\text{RAMEB})}$$

Als Beispiel am MA ausgerechnet (s. **Formel 11**):

$$\text{Formel 11: MA} = \frac{0.48786}{0.00195} = 250.2$$

In Tabelle 24 sind die Zusammensetzungen der Polyrotaxane zu finden, die in einem 500 mL-Reaktor hergestellt wurden. Neben der Molmassenänderung in Abhängigkeit der Equilibrierungszeit ist auch die Ausbeute und Auffädelungsgrad zu finden. Je länger die Komplexierungszeit der Monomere war, desto höher war die Molmasse, Ausbeute und Auffädelungsgrads. Berechnungen wie der Polymerisationsgrad, Anzahl CDs pro Polymerkette sind in Kapitel 6.8, S. 142 zu entnehmen.

Tabelle 24: Synthese der ternären RAMEB-Polyrotaxane, DMB (2) : MA (2) : Sty (0.1), Starter: VA044, CD = RAMEB, Initiator 0.012 zu Monomeren, alle in 500 mL Planschiff Reaktor (außer PR_1*)

Polyrotaxan	CTA CTA/mono in [%]	Produkt Verhältnis CD/DMB(DMB1,2) /MA/Sty	M _{prx} [kDa]	M _p [kDa]	Ausbeute* [g/ 100gCD]	w _{aufgefädelt} w _{free} [wt %]	N' CD
PR_11*	DDT 0.013	1.0:(223.4+20.3):208.0:5.3	26	25	8.5	3.9 3.1	0.6
PR_12*	DDT 0.013 0.8	1.0:(168.1+14.1):159.1:4.4	21	20	8.5	4.3 4.3	0.7
PR_13*	DDT 0.013	1.0:(416.7+42.7):382.3:11.2	57	56	11.0	1.8 2.4	0.8
PR_1*	DDT 4.64x10 ⁻³	1.0:(315.1+12.5):250.3:14.8	48	46	11.8	3.4 4.8	0.9

DMB: Dimethylbutadien, Sty Styrol, DDT Dodecanthiol M_{prx} Gewichtsmittel der Molmasse PRx mit freiem RAMEB, M_p Gewichtsmittel der Molmasse des Polymerrückgrats (ohne aufgefädelt CD), Y* PRx Ausbeute des umgefällten PRx auf 100 g RAMEB berechnet, wt_{aufgefädelt} Menge an aufgefädelt CD auf dem PRx Backbone (ohne freies RAMEB), N* CD Anzahl der aufgefädelten Ringe pro Kettenmolekül (ohne freies RAMEB), N CD' Anzahl der aufgefädelten Ringe pro Kettenmolekül (ohne freies RAMEB), PR_1* 1.2 L Ansatz

Die Menge an DMB 1,2 kann also dank der Multikomponentenreaktion bestimmt werden. In Tabelle 25 sind die Anteile von DMB1,2 pro Polyrotaxanrückgrat dargestellt. Die Berechnung ist in Kapitel 6.8, S. 142 zu entnehmen.

Es wurden ähnliche Anteile pro Rückgrat gefunden, wie *Morton* angegeben hat (Literatur: 6 %, PR_11*, PR_12* und PR_13* jeweils ca. 4 % bzw. 5 %).^[102] Wenn durch Erhöhung des Partialdrucks der Monomergehalt in der RAMEB-Lösung erhöht wird, kann somit die Menge an DMB 1,2 im Backbone weniger werden. Bei Ansatz PR_1* wurde die CTA Menge verringert. Wider Erwarten ist dadurch die DMB 1,2 Menge nicht nochmals gestiegen, sondern gesunken. Der Regler hat wohl weniger Einfluss auf den DMB 1,2 Gehalt, sondern eher auf die Quervernetzungsanteile.

Tabelle 25: Übersicht der Ausbeute und DMB 1,2-Anteil im Verhältnis zum Polyrotaxanenrückgrat

Polyrotaxan	CTA	CTA/Mono in [%]	Ausbeute [g/100gCD]	DMB 1,2 auf Backbone [%]
PR_11*	Dodecanthiol	0.013	8.5	4.2
PR_12*	Dodecanthiol	0.013	8.5	4.2
PR_13*	Dodecanthiol	0.013	11.0	5.1
PR_14*	Dodecanthiol	4.6×10^{-3}	11.8	2.0
PR_15*	Dodecanthiol	2.4×10^{-3}	12.5	3.7

Mittels UV-Detektor können Rückschlüsse über den Styrolanteil im Polyrotaxan gezogen werden. Über die Fläche des UV-Signals Teils gegenüber der Fläche des RI-Signals kann das Verhältnis Styrolanteil zum Gesamtpolymer bestimmt werden. Mit der Zeit nimmt der Anteil an Polystyrol zum Gesamtpolymer ab (s. Abbildung 55).

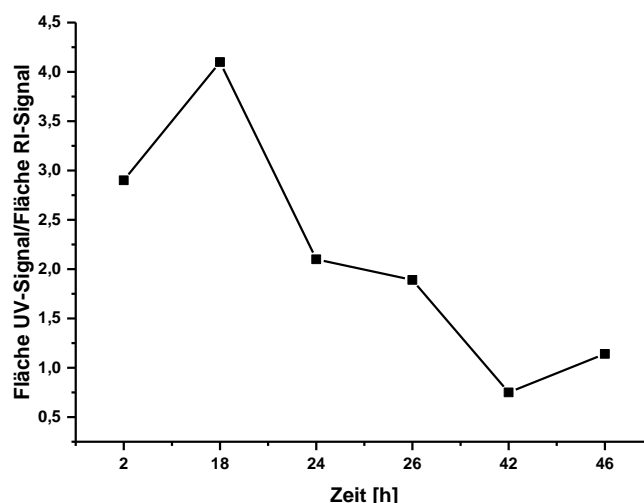


Abbildung 55: Fläche des UV-Signals ($\lambda = 254 \text{ nm}$, Polystyrol) relativ zur Fläche des RI-Signals gegen die Zeit, PR_1.

Der Einfluss der Equilibrierungszeit zeigte sich neben der Veränderung des DMB 1,2-Gehalts auch in der Molmassenverteilung (s. Abbildung 56).

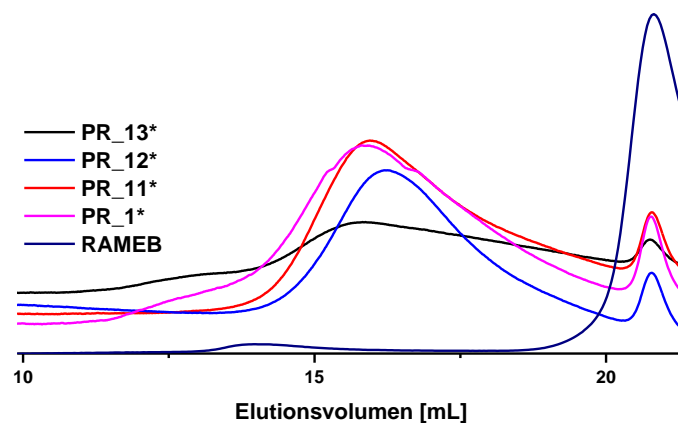


Abbildung 56: Elutionskurven, GPC, RI-Detektor, Polyrotaxane PR_11*, PR_12*, PR_13*, und PR_1*, RAMEB.

Wenn die Emulsion länger gerührt wird, bevor die Reaktion gestartet wird, wird die Molmassenverteilung enger (**PR_13*** PD = 8.01, **PR_11** PD = 2.88, **PR_12** PD = 2.25). Bei dem Polyrotaxan **PR_13*** sind auch noch höher molekulare Anteile zu finden, die nach längerer Rührzeit zwischen Zugabe der Monomere und des Starters nicht mehr zu finden sind (bei **PR_13*** Elutionsvolumen von 12.5 mL). Diese Anteile rühren wohl nicht von dem DMB 1,2 Anteil her, da **PR_1*** den geringsten Anteil an DMB 1,2 hat, jedoch diese hochmolekulare Anteile ebenso zeigt. Möglicherweise kommt der hochmolekulare Anteil von partieller Verzweigung bzw. Vernetzung.

Der Ansatz **PR_1*** wurde genauer untersucht, indem Proben nach 30 min, 2 h, 18 h, 24 h, 26 h, 42 h und 46 h mittels eines Zapfhahns aus dem 1.2 L Reaktor entnommen wurden.

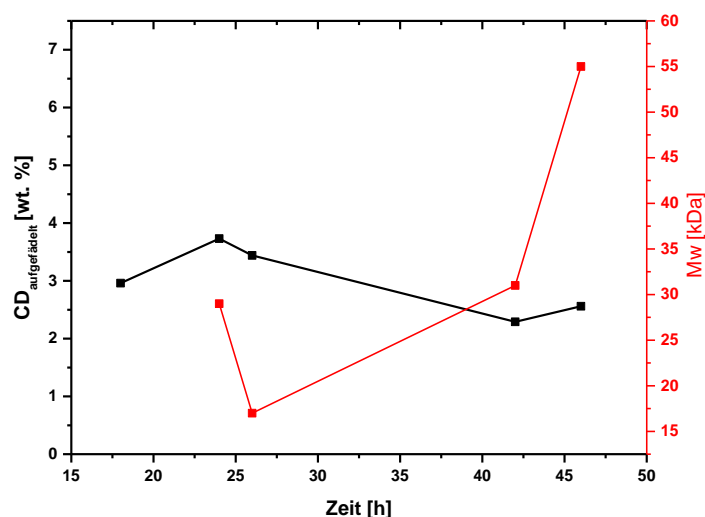


Abbildung 57: Ansatz PR_1* CD_{aufgefädelt} und Molare Masse mit der Zeit.

Die Proben von Ansatz **PR_1*** wurden ebenfalls zeitabhängig auf den Auffädigungsgrad und molare Masse untersucht (s. Abbildung 57). Die molare Masse ist nach 18 h von ca. 20 kDa auf 55 kDa

gestiegen. Nach 30 min und 2 h Reaktionszeit konnte nur RAMEB und kein Polyrotaxan extrahiert werden. Der Anteil an aufgefädeltem CD ist hingegen von 3.7 wt.% auf ca 2.5 wt.% gesunken. Der Stopper ist somit nicht gleichmäßig im Polymerbackbone verteilt, sondern es liegen eher Blöcke im Rotaxan vor. Gegen Ende der Reaktion ist der Stopper verbraucht. Somit „verarmt“ das Polymer an Styrol, da Styrol schneller polymerisiert. Die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion ist abhängig vom Polymerradikal und vom Monomer. Je resonanzstabilisierter das Polymerradikal ist, desto langsamer verläuft das Wachstum. Das Styrolradikal hat eine große Übertragungskonstante zum eigenen Polystyrol, aber erniedrigt aufgrund seiner Resonanzstabilisierung die Polymerisationsgeschwindigkeit (\triangleq degradative Kettenübertragung).^[111]

Bei einer Copolymerisation, was die Polyrotaxansynthese eben ist, müssen die Copolymerisationsparameter beachtet werden. Wenn zwei Monomere copolymerisiert werden sollen, erhält man vier Geschwindigkeitskonstanten, die zu zwei Copolymerisationsparametern r_1 und r_2 werden. In Formel 12 sind beide Copolymerisationsparameter für r_s (Styrol) und r_i (Dimethylbutadien/Methylacrylat) dargestellt. Dabei sind die Copolymerisationsparameter der Quotient aus der jeweiligen Geschwindigkeitskonstante der Homopolymerisation und Heteropolymerisation.

Formel 12: $r_s, r_i = \frac{k_{homo}}{k_{hetero}}$

Bei der idealen Copolymerisation betragen nach Multiplikation der beiden Copolymerisationsparametern r_1 und r_2 den Wert 1. Alternierende Copolymere haben beide Copolymerisationsparameter den Wert 0 ($r_1 \cdot r_2 = 0$). Daneben gibt es noch die statistische Copolymerisation ($r_1 \cdot r_2 < 1$) und die Blockpolymerisation, bei der die Multiplikation der beiden Copolymerisationsparametern einen Wert größer 1 ergeben ($r_1 \cdot r_2 > 1$). Für den bevorzugten Einbau von Styrol müsste $r_1 = r_{DMB} < 1$ sein und $r_2 = r_s > 1$.

Orr hat Copolymere aus Dimethylbutadien (oder Isopren oder Methylacrylat) und Styrol betrachtet (-18 °C in einer Emulsionspolymerisation).^[112] Für das Copolymer aus DMB und Styrol wurden $r_1 = 0.92$ und $r_2 = 0.42$ ($r_1 r_2 = 0.39$, was für eine statistische (azeotrope) Polymerisation spricht) gefunden. Somit ergibt sich $r_2 < r_1 < 1$, was bedeutet keins der beiden Monomere wird bevorzugt, es kommt zu einer statistischen Polymerisation. Orr hat auch die Copolymerisation von Methylacrylat mit Styrol untersucht. Die Copolymerparameter sind $r_1 = 0.775$ (MA), $r_2 = 0.206$ (Sty) ($r_1 \cdot r_2 = 0.16$). Auch hier liegt eine statistische Polymerisation vor. Es scheint aber, dass Styrol bevorzugter mit DMB reagiert. Für das Copolymer MA und DMB hat Orr keine Parameter angegeben, hingegen für Butadien und MA ($r_1 = 0.05$ (MA), $r_2 = 0.76$ (Butadien), $r_1 r_2 = 0.038$). Je näher r von 0 liegt, desto eher reagiert das Monomer 1 (in diesem Fall MA) mit dem Monomer 2 (DMB). Orr behauptet auch, dass die Methylgruppe am DMB die Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigt ($r_1 = 1.3$ Isopren im Copolymer mit Styrol).^[112] Somit wird Isopren bevorzugt in das Polymer eingebaut. Dennoch wurde sich aufgrund der Quervernetzung, die dank der Methylgruppe des DMB geringer ist, weiterhin für DMB entschieden.

Zur Bestimmung der Ausbeute pro Reaktionszeit wurden ca. 10 g Latex entnommen und getrocknet. Der freie RAMEB-Gehalt dieser Probe wurde bestimmt. Dieser Gehalt wurde von der Ausbeute abgezogen und auf die Monomere DMB, MA und Styrol berechnet (aus dem Protonenspektrum bezogen). Somit ist in Abbildung 58 die Ausbeute des reinen Backbones auf alle Backbone-Monomere bezogen. Diese Kurve gleicht eher einer Stufenwachstumspolymerisation. Die Ausbeute

pro eingesetztem Monomer ist zwischen 40-50 % Umsatz. Den geringsten Umsatz hat dabei Methylacrylat, den größten Styrol (s. Abbildung 59).

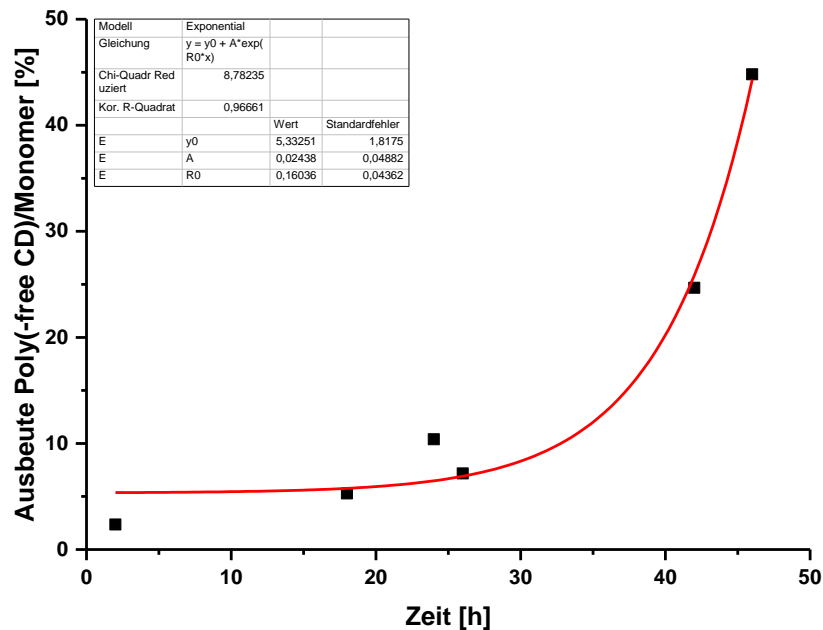


Abbildung 58: PR_1: Ausbeute Polymer ohne freies RAMEB pro Monomer in [%] gegen die Reaktionszeit.

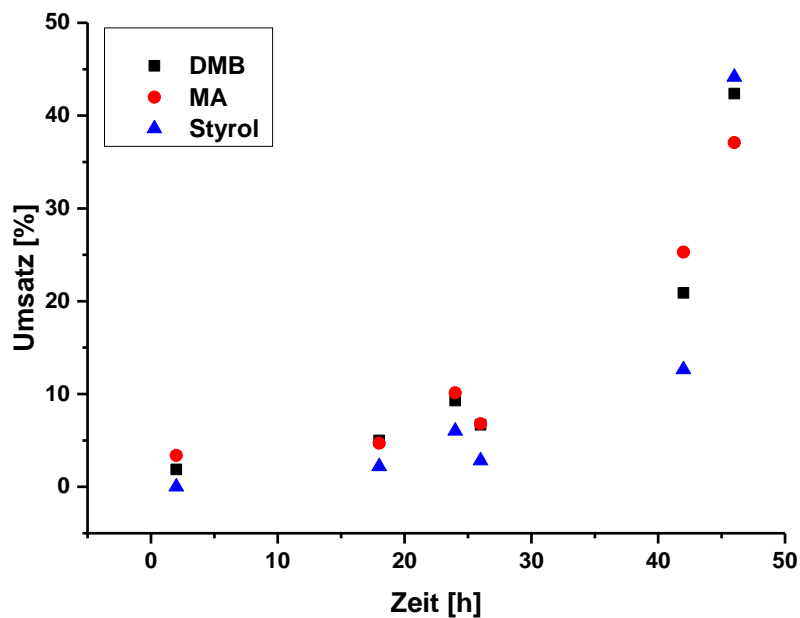


Abbildung 59: PR_1: Ausbeute der Monomere DMB, MA, Styrol in [%] gegen die Reaktionszeit.

Bei der Stufenwachstumsreaktion reagieren Monomere/Polymere und auch bereits gebildete Oligomere miteinander und untereinander stufenweise zum Polymer. Dieser Reaktionsverlauf wird normalerweise eher bei Polykondensationen oder -additionen beobachtet. Bei

Kettenwachstumsreaktion der radikalischen Polymerisation wird nach gewisser Zeit ein konstanter Umsatz gefunden. Stufenwachstumsreaktionen verlaufen in der Regel langsam. Der Polymerisationsgrad steigt bei hohem Umsatz steil an (s. Tabelle 26).

Tabelle 26: Übersicht P von Ansatz PR_1 mit der Zeit

PR_1	Zeit [h]	P
I	0.5	/
II	2	/
III	18	127
IV	24	158
V	26	163
VI	42	283
Ende	46	521

Da Styrol somit gegen Ende nicht mehr einpolymerisiert wird und eher mit weiteren Styrol Monomeren reagiert (es entstehen Blockcopolymer aus Styrol), wird Styrol kontinuierlich in die Emulsion dosiert, wie es auch verbraucht wird. Generell werden Monomere in der industriell angewandten Emulsionspolymerisation zudosiert. Aus diesem Grund wurde Styrol zu dem 1.2 L Ansatz zu dosiert. Es wurde 1/3 Styrol vorgegeben, nach 17 h Rühren wurde der Rest Styrol in den Ansatz hinzudosiert. Am Ende hatte das System noch sechs h Zeit ohne Styrolzugabe zu polymerisieren. Insgesamt wurde der Feed an Monomeren nicht verändert. Die Rohausbeute vom Umfällen des Polyrotaxanaansatzes **PR_14** war mit 90 g schon höher als die bisherigen Ansätze (ca. 60-78 g Rohausbeute). Es wurden aus diesem Ansatz auch wieder Proben nach 1 h, 16.5 h, 24 h, 40 h und 46 h entnommen. In Tabelle 27 sind die Molmassen und Auffädelungsgrade ($CD_{\text{aufgefädelt}}$) zu finden. Über die GPC Probeneinwaage kann auch der Massenanteil des Styrols im Polyrotaxans berechnet werden. In Abbildung 60 sind die Masse, $CD_{\text{aufgefädelt}}$ und der Styrolgehalt dargestellt (auf Probeneinwaage ohne freies RAMEB bezogen). In der Probe nach 1 h war nur freies RAMEB und kein Polyrotaxan enthalten.

Tabelle 27: $CD_{\text{aufgefädelt}}$, Molmasse in kDa und Styrolgehalt wt.% gegen die Zeit, Feed: RAMEB:DMB:MA:Sty, 1:2:2:0.1, CTA DDT, wt. Stopper auf Probeneinwaage minus freies RAMEB

Polyrotaxan	Zeit	wt%	wt%	Mw [kDa]
PR_14	[h]	Sty	CD^{*1}	PD
II	16.5	4.4	1.39	21 2.4
III	24	6.1	1.73	23 2.5
IV	40	8.0	1.62	31 3.0
V	46	3.4	1.90	48 4.3

PR_1*	46	6.9	2.56	48
				6.6

*nach Umfällen, *¹ Gehalt an aufgefädelt CD, wt.%_{Sty} Menge an Styrol aus der GPC entnommen

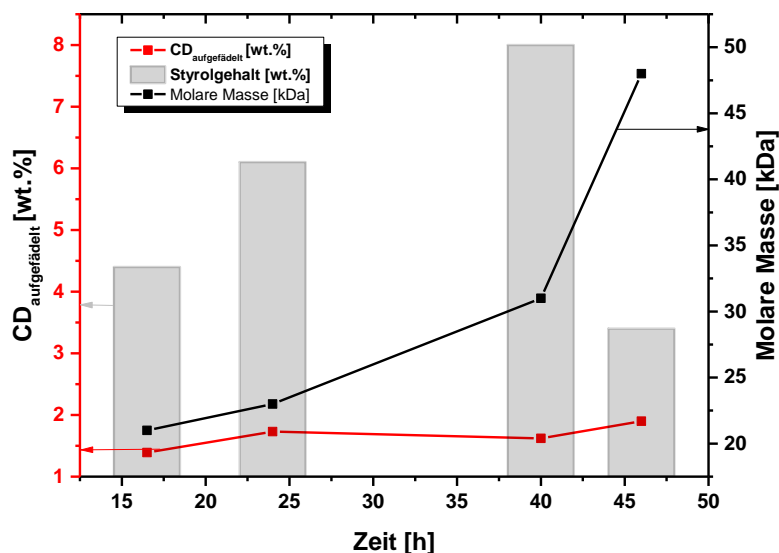


Abbildung 60: Molmasse, CD_{aufgefädelt} und Styrolgehalt von Ansatz PR_14 gegen die Zeit.

Der CD_{aufgefädelt} Gehalt ist aufgrund der Zudosierung des Stoppers bei jeder Probenahme mit ca. 2 wt.% relativ konstant. Dies spricht dafür, dass Styrol dank der Zudosierung nicht nur als Block einpolymerisiert wurde, sondern nun eher statistisch. Auch bei diesem Ansatz stieg die Molmasse gegen Ende an. Der Styrolgehalt hatte bei 40 h ein Maximum von 8 wt.%, danach wurde auch hier die Polymerkette mit MA und DMB verlängert, der Stopper war schon einpolymerisiert. Es bedeutet also, dass die Zudosierung des Stoppers Vorteile bringt, jedoch muss von Anfang bis zum Ende der Reaktionszeit kontinuierlich zudosiert werden. Wenn kein Stopper mehr zudosiert wird, wird die Polymerkette mit MA und DMB verlängert und es werden Pseudorotaxane gebildet. Über eine DSC Messung der Polyrotaxane kann eine Aussage getroffen werden, ob die Polymere eine unterschiedliche Zusammensetzung haben. Eine Messung des **PR_1*** ergab einen T_g bei 7.2 °C. **PR_14*** hat einen T_g von 0.7 °C. Somit hat die Zudosierung des Styrols zu einer Erniedrigung der Glasstemperatur geführt. Styrol ist eine harte Komponente und erhöht in der Regel die Glasstemperatur, Polydimethylbutadien erniedrigt mit seinen weichen Eigenschaften die Glasstemperatur. Dies bedeutet, dass die harte Komponente verteilter im System vorliegt und es deshalb zu einem niedrigeren T_g kommen kann. Aus der DSC ist auch ersichtlich, dass die Monomere mischbar sind, da in dem Copolymer nur ein T_g für das Rückgrat vorliegt.

Der Zudosierungszeitraum von ca. 25 h und das Dosierungsende nach 42 h war noch nicht ausreichend genug um den Auffädelungsgrad und den Styrolgehalt hoch zu halten. Bei **PR_15** wurde anfänglich 1/3 des Styrols dazugegeben. Im Anschluss über 42 h wurde der Rest der Styrolmenge hinzudosiert. Dieser Ansatz wurde nach 43.5 h bereits beendet, da nach Beenden der Styrolzugabe weiterhin nur noch MA und DMB polymerisiert wurden. Ohne Stopper entstehen so nur

Pseudorotaxankettenenden. Insgesamt wurde eine doppelte Menge an Styrol zugegeben als bei den Ansätzen **PR_1**, **PR_11**, **PR_12**, **PR_13** und **PR_14**. Mit Hilfe dieser Reaktionsführung konnte die bisher größte Rohausbeute an Polyrotaxan von 107 g erreicht werden.

Die entnommenen Proben vom Polyrotaxan **PR_15** wurden mittels GPC untersucht (s. Tabelle 28). Der Styrolgehalt des Ansatzes **PR_15** hatte ein Maximum bei 29 h bei 9 wt.%. Nachdem die Reaktion nach beendeter Styrolzugabe weitere 1.5 h reagiert hat, wurde der Styrolgehalt nochmals niedriger auf 2 wt.%. Somit reagieren in den 1.5 h nochmals vorwiegend MA und DMB zum Polymer. Die Molmasse des Polyrotaxans **PR_15** ist generell wenig gestiegen (17 kDa auf 32 kDa). Der Auffädelungsgrad des Polyrotaxans **PR_15** schwankte von ge.ringen Anteilen von 1 wt.% bis zu 10 wt.% nach 23 h und dem Endwert von 4.5 wt.% (s. Tabelle 28)

Tabelle 28: Synthese des RAMEB-Polyrotaxans PR_15 mit kontinuierlicher Styrolzugabe, RAMEB:DMB:MA:Sty 1:3:3:0.2, Starter: VA044, CD = RAMEB, CTA 0.0063, Initiator 0.012 zu Monomeren, 1.2 L Reaktor

Polyrotaxan PR_15	Zeit h	wt.% Stopper GPC	Ausbeute %	wt.% RAMEB frei	wt. % aufgefädelt	Mw kDa PD
I	4.5	3.3	0.17g	81.8	1.19	17 2.1
II	23	10.4	0.17g	20.8	10.3	16 2.2
III	29	12.9	0.23g	28	0.6	32 2.4
PR_15*end	43.5	3.0	57.4g Umgef.	18	4.5	23 2.4

Ohne Zudosierung des Stoppers wird ein geringerer Endwert an aufgefädelttem RAMEB erhalten. Der Endwert an Styrol wird mit Zudosierung geringer, aber der Gehalt an aufgefädelttem CD ist höher. Um somit das ternäre System mit höherem RAMEB-Gehalt zu bekommen, muss der Stopper zudosiert werden, damit der Stopper nicht nur als Block eingebaut wird. Insgesamt gesehen variiert der RAMEB-Gehalt bei Ansatz **PR_15*** am meisten. **PR_1*** und **PR_14*** haben einen eher konstanten aufgefädelten RAMEB-Gehalt von ca. 2 – 3 wt.%. Die Ausbeute konnte ebenfalls durch die Zudosierung auf 12.5 g / 100 g RAMEB erhöht werden. Die Anzahl der Ringe pro Polymerkette ist mit 0.8 RAMEB-Molekülen pro Kette bei Ansatz **PR_15** geringer. Die Molmasse von 23 kDa ist bei Ansatz **PR_15*** am geringsten. Über das Protonenspektrum der Polyrotaxanen kann das Produktverhältnis bestimmt werden. Um nun die Polyrotaxane vergleichen zu können, wurde ebenfalls der freie RAMEB-Gehalt aus dem spezifischen Drehwert subtrahiert (Drehwert ist immer Gesamtgehalt an freiem und aufgefädelttem RAMEB). Die Produktverhältnisse sind in Tabelle 29 zu finden. Wenn der freie RAMEB-Gehalt abgezogen wird, ist die Anzahl der Ringe pro Polymerkette bei allen Ansätzen bei ca. 0.7 Ringen / Polymerkette. Im Vergleich zum nicht kontinuierlichen Ansatz **PR_1*** sind weniger DMB und MA eingebaut (auf RAMEB bezogen). Bei Ansatz **PR_1***, **PR_13*** und **PR_14*** sind mehr MA

als DMB einpolymerisiert worden. Die Molmasse steigt bei den Ansätzen **PR_1*** und **PR_14*** gegen Ende auf ca. 50 kDa (s. Abbildung 61). Durch einen früheren Abbruch bei 43 h statt 46 h kann somit auch die Molmasse geringer gehalten werden (s. Tabelle 29). Um noch einen höheren Styrolgehalt im Polyrotaxan zu bekommen, kann die Zudosierung des Styrols bis zum Ende der Reaktionszeit durchgeführt werden.

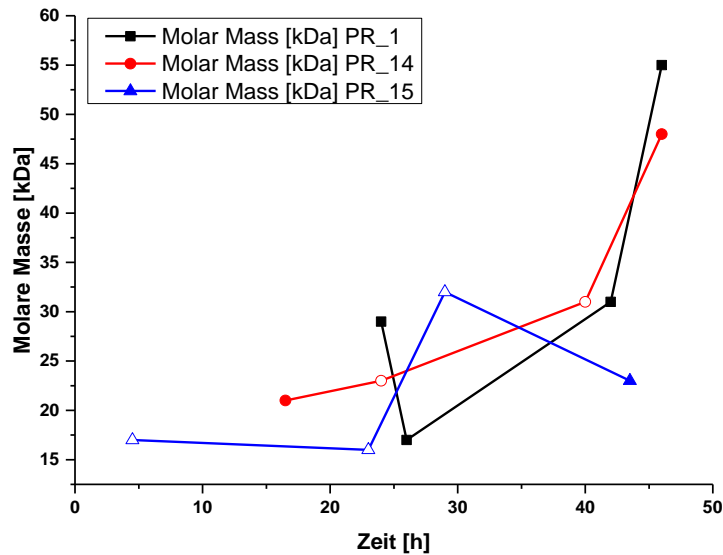


Abbildung 61: Übersicht M_w mit der Zeit für die Ansätze PR_1, PR_14 und PR_15; nicht ausgefüllte Symbole bedeuten in dieser Zeit wurde kontinuierlich der Stopper zudosiert.

Tabelle 29: Übersicht der erfolgreich hergestellten Polyrotaxane, Starter: VA044, CD = RAMEB, Initiator 0,012 zu Monomeren, Feed: RAMEB:DMB:MA:Sty, 1:2:2:0.1, 1:3:3:0.2 (PR_15*)

Polyrotaxan	CTA	CTA CTA/Mono mmol	Produkt Verhältnis CD/DMB(DMB1,2)/MA/Sty Ohne freies RAMEB	M _{prx} [kDa]	M _p [kDa]	Ausbeute* ¹ [g/100g CD]	W _{CD} [wt %]	N' CD	w _{Sty} [wt%]	DMB 1,2 auf Backbone [%]	w CD _{free} [wt.%]
PR_1*	DDT	4.64x10 ⁻³ 1.8	1.0:(315.1+12.5):250.3:14.8	48	47	11.8	2.4	0.9	6.9	2.0	4.8
PR_11*	DDT	0.013 0.8	1.0:(223.4+20.3):208.0:5.3	26	25	8.5	3.9	0.6	n.b.	4.2	3.1
PR_12*	DDT	0.013 0.8	1.0:(168.1+14.1):159.1:4.4	21	20	8.5	4.3	0.7	n.b.	4.2	4.3
PR_13*	DDT	0.013 0.8	1.0:(416.7+42.7):382.3:11.2	57	56	11.0	1.8	0.8	n.b.	5.1	2.4
PR_14*	DDT	4.64x10 ⁻³ 1.8	1.0:(410.2+27.0):361.7:8.0	48	47	10.4	1.9	0.7	3.4	3.8	13.4
PR_15*	DDT	2.35x10 ⁻³ 2.8	1.0:(163.7+11.0):152.1:3.4	23	22	12.5	4.5	0.8	3.0	3.7	18.0

DDT Dodecanthiol, DMB Dimethylbutadien, MA Methylacrylat, Sty Styrol, M_{prx} Molekular Gewicht des Polyrotaxans mit freiem und aufgefädelttem RAMEB, M_p Molekular Gewicht des Backbones ohne CD, Ausbeute*¹ Gesamtausbeute an umgefällten PRx ohne freies RAMEB in g pro 100 g RAMEB, CD = RAMEB, DDT = Dodecanthiol, w CD Gewichtsanteil des aufgefädelten RAMEBs (ohne freies RAMEB), N CD` Gesamtgehalt an Ringen pro Kette (ohne freies RAMEB), w Sty über die Einwaage der Probenmenge (ohne freies RAMEB), GPC bestimmt, Abk. * bedeutet umgefälltes Polyrotaxan, PR_14*, PR_15* kontinuierliche Zugabe an Styrol, n.b. = nicht bestimmt.

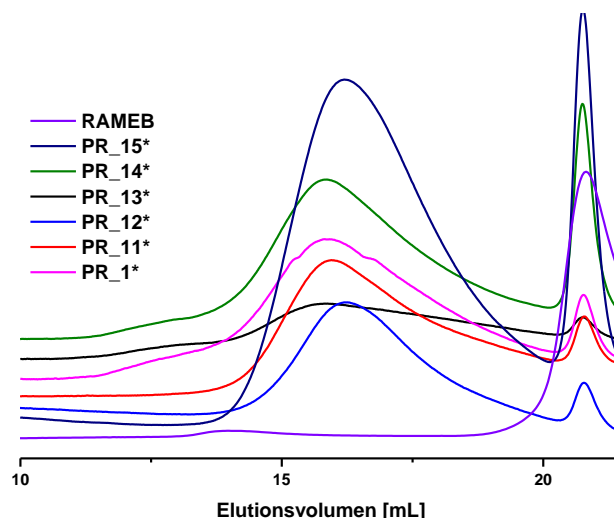


Abbildung 62: Elugramme aus den GPC-Messungen, RI-Detektor, Polyrotaxane PR_1*, PR_11*, PR_12*, PR_13*, PR_14*, PR_15* und RAMEB.

Wenn nun die Molmassenverteilung aller Polyrotaxansysteme betrachtet wird, kann gesehen werden, dass die kontinuierliche Zugabe des Monomers Styrols die hochmolekulare Menge wieder unterdrückt wird (s. Abbildung 62). Der Gelpunkt des Polymers wurde verschoben, dadurch konnte ein höherer Umsatz erhalten werden (**PR_15*** 12.5 g / 100 g RAMEB). **PR_15*** hat trotz, dass es ein umgefälltes System noch deutlich mehr freies RAMEB enthalten. Die Ausbeuten wurden aber immer auf das aufgefädelt Polymer bezogen ohne freies RAMEB. Das in THF gelöste Polyrotaxan **PR_15*** konnte nicht gut in Wasser umgefällt werden. Dies liegt vermutlich an dem niedrigen Glasübergangspunkt bei $T_g = 0.9\text{ °C}$ (**PR_14*** $T_g = 0.7\text{ °C}$) weshalb das Polyrotaxan bei Raumtemperatur ein klebriges System, was nicht gut in Wasser agglomerieren konnte. Es könnte versucht werden zukünftig die in Wasser ausgefällte Polyrotaxansuspension unter den T_g zu kühlen.

4.4. Zusammenfassung und Ausblick: Synthese von Polyrotaxanen mittels *rotaxa*-Polymerisation und Quervernetzung des Polymerrückgrates

Insgesamt konnte durch Einsatz konventioneller Chain-Transfer-Agents eine kontrollierbare Polyrotaxan-Synthese entwickelt werden. Die Quervernetzung konnte durch den Einsatz des Chain-Transfer Agent Dodecanthiol unterdrückt werden, so dass der Gelpunkt des Polymers verschoben wurde. Dadurch konnte der Umsatz in einem Upscaling erhöht werden

Durch Wahl der Monomere kann der Auffädelungsgrad beeinflusst werden. Ein Monomer, das nicht in die Kavität des RAMEBs passt, kann den Auffädelungsgrad auf ca. 3 wt.% erniedrigen. Mittels kontinuierlicher Styrolzugabe konnte das Polyrotaxan **PR_15** mit der größten Rohausbeute von 107 g erhalten werden (Ausbeute **PR_15*** von fast 13 g / 100 g RAMEB, 4.5 wt.% größte Auffädelungsgrad für die entwickelten gering aufgefädelten Systeme). Durch die kontinuierliche Zugabe konnte ebenfalls die Glasübergangstemperatur des Systems erniedrigt werden, was je nach Anwendung ein wichtiger Punkt sein kann.

Es können noch weitere Regler für das Polyrotaxan-System getestet werden. Der Regler Butanthiol kann in dem dichten 1.2L - Reaktor als CTA ausprobiert werden, da er eine größere Übertragungskonstante als Dodecanthiol hat. Dieser wurde bei den kleinen Ansätzen nicht verwendet.

Die Gesamtausbeuten in Bezug auf eingesetztem RAMEB sind alle ca. 15 wt.%. Durch die kontinuierliche Zugabe an Styrol konnte die RAMEB Menge im Vergleich zu den eingesetzten Monomermengen verringert werden. Da die Auffädelungsgrade des RAMEBs beim Polyrotaxan bestehend aus Methylacrylat, Dimethylbutadien und Styrol gering sind, ist viel überschüssiges RAMEB vorhanden. Um die Polyrotaxansynthese rentabler und nachhaltiger zu gestalten, kann das RAMEB rückgewonnen werden. In ersten Versuchen reicht es bereits aus das Filtrat aus der Aufarbeitung einzutrocknen. Im größeren Maßstab ist ein Semibatch-Aufbau denkbar, in dem das ausgefallene Polyrotaxan entnommen wird, in einer Zentrifuge getrennt werden kann, und die übrig gebliebene wässrige RAMEB Lösung wird zur nächsten Polyrotaxansynthese verwendet.

5. Komposite aus Polyrotaxanen und anorganischen Nanopartikeln

5.1. Kennntnisstand: Komposite basierend auf Polyrotaxanen & Lackbeschichtungen mit selbstheilenden Eigenschaften

Werden Nanopartikel in eine Polymermatrix dispergiert, können aufgrund der synergistischen Interaktion die mechanischen Eigenschaften des sogenannten Nanokomposits wie z. B. die Stabilität oder die Widerstandsfähigkeit beeinflusst werden.^[113,114] Self-Assembly kann auch ein geeignetes Hilfsmittel sein um Nanokomposite zu strukturieren.

Nanopartikel neigen jedoch zu Aggregationen, z.B. durch Ladungsausgleich, weshalb es zu Verlusten der Strukturordnung kommen kann. Um somit Phasenseparationen zu vermeiden, können Polymere z.B. durch oberflächeninitiierte Polymerisation an die Nanopartikel kovalent gebunden werden. Aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen können diese Polymer-Nanopartikel sich selbst anordnen und zu einem größeren Übergitter werden, was einem Nanokomposit entspricht.^[115] Mit Nanopartikel gefüllte Polymermaterialien können neben ihrer größeren Zähigkeit oder Festigkeit auch weiteren mechanischen Einwirkungen, wie z.B. Kratzer, ausweichen und durch entsprechender Einwirkung, wie z.B. Wärme, wieder zu einem festen Material verbunden werden. Sie sind somit selbstheilend. Williams et. al beschreiben ein solches Nanokomposit bestehend aus Polacrylamidketten ($M_w = 30, 44$ und 62 kDa, Polymerisationsgrad = 150, 220, 310), die auf der Oberfläche von Silika-Nanopartikeln (Größe der SiO_2 Partikel ~ 170 nm) über eine ATRP (surface-initiated atom transfer radical polymerization) polymerisiert wurden (s. Abbildung 63).^[115] Sie erreichen einen Partikelanteil von 50, 40 und 32 wt.% in dem Komposit (nach Polymerisationsgrad sortiert). Je höher der Partikelgehalt in dem System war, umso höhere E-Module wurden erreicht (26 – 82 MPa).

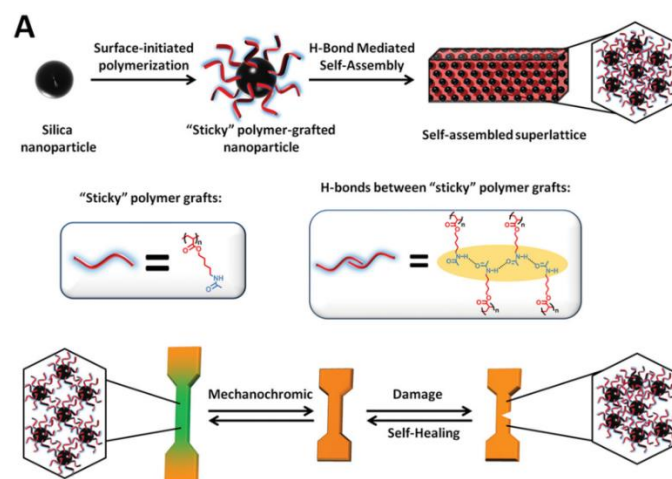


Abbildung 63: Herstellung der Nanokomposite, ausgehend von den mit Polymer belegten NP. ^[115] Reprinted by permission from John Wiley and Sons, Mechanically Robust and Self-Healable Superlattice Nanocomposites by Self-Assembly of Single-Component "Sticky" Polymer-Grafted Nanoparticles, G.A. Williams et al. ©2015

Die Selbstheilung wurde an dem Nanokomposit mit der längsten Polymerkette auf dem Nanopartikel getestet. Zur Herstellung der Probenkörper gaben sie die Nanopartikel in Lösung, ließen das Lösungsmittel abdampfen und haben den restlichen Film zu einem Probenkörper heiß gepresst. Der zu heilende Probenkörper wurde bis zur Mitte eingeschnitten und bei 70 °C unter Schutzgasatmosphäre geheilt. Ob die Probe wieder zum Urzustand zurückgefunden hat, wurde eine oszillierende Spannungs-/Dehnungskurve der geheilten und unberührten Probe aufgenommen. Die beiden Kurven einer geheilten und frisch hergestellten Probe sind in Abbildung 64 zu sehen. Die beiden Kurven überlappen fast und zeigen, dass das System nach der Heilung fast wieder hergestellt wurde.

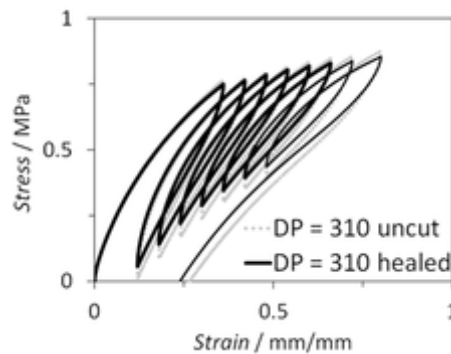


Abbildung 64: Spannungs-Dehnungsdiagramm des Nanokomposits mit längster Polymerkette (Polymerisationsgrad = 310), Spannungsrate 1 mm/min, Relaxation 1 mm/min.^[115] Reprinted by permission from John Wiley and Sons, Mechanically Robust and Self-Healable Superlattice Nanocomposites by Self-Assembly of Single-Component “Sticky” Polymer-Grafted Nanoparticles, G.A. Williams et al. ©2015

Dieses System zeigte bereits erste Ansätze, dass das System skalierbar und weiterverarbeitbar ist. Sie berichten jedoch nicht, ob dieses System als Lack prozessierbar ist und ob es witterungsstabil, z.B. gegen UV-Licht oder Wasser ist.

Die meisten selbstheilenden Nanokompositen bestehen aus mit Nanopartikel verstärkte „Hydrogele“. Diese sind nicht kovalent eingebunden, sondern über hydrophobe Wechselwirkung oder Wasserstoffbrückenbindungen eingebracht. Die E-Module liegen höchstens bei 1.4 MPa und sind somit für Anwendungen als Lacke zu weich.^[116]

Neben dem Ansatz Nanopartikel mit einer Polymerhülle zu versehen oder über physikalische Wechselwirkungen zu verbinden, können Nanopartikel auch kovalent in die Polymermatrix eingebunden sein. Neben dem Polymersystem können auch aus Slide-Ring Gel Netzwerken Nanokomposite hergestellt werden. *Kato* und *Ito* beschreiben ein Nanokomposit-Polyrotaxan System bestehend aus einem mit Adamantan abgestopptem Polyethylenglykol ($M_w = 35$ kDa) Polymer und Silika-Nanopartikeln (Durchmesser der Nanopartikel = 15 nm), die kovalent mit den aufgefädelten triethoxysilylierten α -CD gebunden sind (s. Abbildung 65). Die Polyrotaxanketten dienen hierbei als Vernetzer der Silika-Nanopartikel.^[117] Dieses Netzwerk ist somit „enger“ vernetzt als das System von *Araki* und *Ito*^[37], welches größere Maschen aufwies aufgrund des längerkettigen ϵ -Caprolacton-Verknüpfung zwischen den einzelnen CDs.

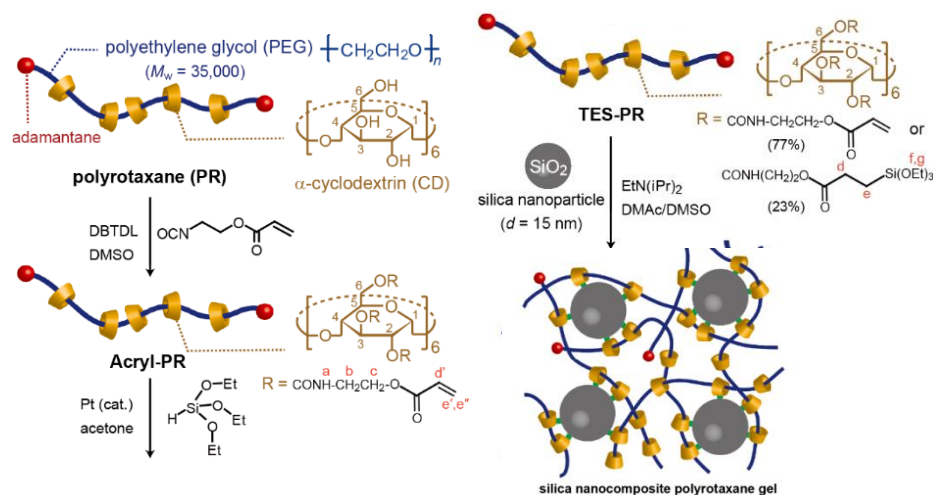


Abbildung 65: Synthese der Polyrotaxane mit teilsilylierten α-CDs (TES-PR); Vernetzung erfolgt über die CD und die Oberfläche der Silicapartikel.^[117] Reprinted from Kato, K.; Matsui, D.; Mayumi, K.; Ito, K. *Beilstein J. Org. Chem.* 2015, 11, 2194–2201.

Das einerseits weiche Nanokomposit, was sich durch kleine Youngsche Module auszeichnet ($E = 0.001$ MPa, bei 15 % Silica Partikelmenge, wesentlich kleiner als die Komposite von Williams mit bis zu 80 MPa), weist aber bei 80%-iger Kompression hohe Zähigkeit auf. Durch Stress-Relaxationsmessungen konnte gezeigt werden, dass bei Kompression des Komposit Gels (1/5 der Schichtdicke) keine Defekte im Material aufgetreten sind. Der Modul war unabhängig von der Belastung, was für ein unendliches Netzwerkstruktur ohne physikalische Vernetzung spricht. In der Regel steigt der Modul bei höheren Füllgraden an Silika-Partikeln. In diesem Fall steigt der Modul stufenweise, was dafür sprechen kann, dass die Vernetzungsdichte mit der Partikelkonzentration größer wird, da die Partikel eben als Vernetzer agieren. Dieses System ist vermutlich somit zu weich um als Lackmaterial zu fungieren.

Ein weiteres auf Polyrotaxan basierendes Nanokomposit wurde von Zhou veröffentlicht. Dieses Nanokomposit basierend auf Arbeiten von Araki und Ito^[37] wurde mit Graphen verstärkt.^[118] Die Vernetzung beruht auf Hexamethyldiisocyanat, was mit den endständigen Carboxygruppen des Polycaprolactons reagiert. Sie konnten durch Partikelmodifizierung des Graphens mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) in die Slide-Ring Matrix einbinden und den E-Modul auf 4 MPa erhöhen.^[118]

Beide Nanokomposit Systeme sind vermutlich nicht für selbstheilende Lackschichten geeignet. Folgende Anforderungen müssen erfüllt werden: er muss auf dem Substratuntergrund haften, zudem muss er bei Raumtemperatur eine Härte größer als 100 MPa haben. Er sollte zudem gegenüber UV-Licht und Wasser unempfindlich sein.

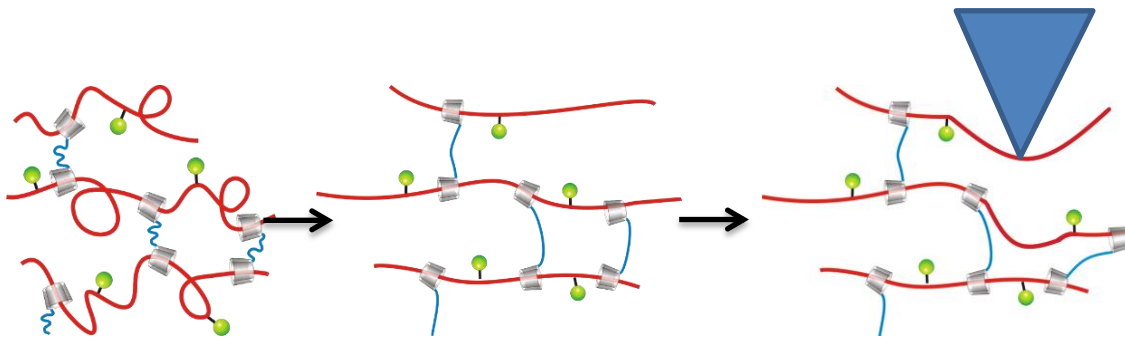


Abbildung 66: PU-PRx-Netzwerk: die aufgefädelten RAMEB-Moleküle sind über eine Hexamethylen-Gruppe miteinander verbunden; blau: Hexamethylenbindung, grün: Stoppergruppen, roter Faden: Polymerkette, Kratzer: Blaues Dreieck.

Noda berichtet, dass die Eigenschaft der beweglichen Vernetzungspunkte, also ein Slide-Ring Gelnetzwerk, in andere Polymermatrices eingebunden werden kann. Diese können acrylatbasierte oder Polyurethan-Systeme sein.^[36] Das Polylacton-PEG-System von *Araki* und *Ito* wurde dazu mit geringen Gewichtsanteilen mit Polyolen und Isocyanaten zu einem Slide-Ring Polyurethanmaterial verbunden. Dieser selbstheilende Lack, der auf Basis eines Slide-Ring Gels ist, kann Kratzern ausweichen (s. Abbildung 66). Die Ringe rutschen entlang des Polymerrückgrates. Die Makromoleküle in einem konventionellen, vernetzten Lack können einer mechanischen Kraft während der Bildung eines Kratzers nicht ausweichen und können dadurch irreversibel gebrochen werden.^[36]

In der Automobilindustrie gibt es bereits kratzersistente Lacke. Zu transparenten Klarlacken gehören (Acryl-)Melamin, Carbamate und Polyurethan-Formulierungen.^[119] Um die Kratzfestigkeit zu erhöhen, können Additive wie Nanopartikel^[120] oder hydrophobe (Fluor-)Polysiloxane^[121] eingebracht werden. Daneben kann auch die Vernetzungsdichte, d.h. Erhöhung der Vernetzermenge zur Kratzfestigkeit führen. Vernetzer sind diesem Fall Isocyanate oder Aminverbindungen (Melamine) und können im Verhältnis zum Polyol erhöht werden.^[122] Hochvernetzte auf Melamin-Polyol basierte Schichten sind nicht besonders wetterfest, aufgrund der entstandenen Polyetherbindung. Als Ersatz des Melamins und Erhöhung der Vernetzerdichte, kann Melamin gegen Alkoxysilane ersetzt werden.^[122] Die Kombination aus Kratz- und Wetterfestigkeit ist damit durch ein sogenanntes Hybridmaterialien erreicht, was aus organisch/anorganischen Domänen besteht. Die anorganischen Bestandteile (Alkoxysilan) ergeben die Kratzfestigkeit und die organische flexible Matrix bringt die Wetterfestigkeit einher.

Das Polyrotaxan-Polyurethan System von *Noda* und *Ito* ist eine kratzfeste, topologische Beschichtung. Durch Einsatz des Polyrotaxans konnte ebenfalls die Vernetzung im PU-System erhöht werden, jedoch blieb der Glasübergangspunkt tief. Das Speichermodul der Polyurethanmatrix konnte mit dem weichen Polyrotaxan-Netzwerk nicht erhöht werden. Über das Slide-Ring Material wurde nur der selbstheilende Effekt in das Polymer gebracht.

Die Herausforderung bestand nun darin ein System mit hohem E-Modul zu entwickeln, was mittels Nanopartikel verstärkt werden kann um Härten wie ein konventioneller Autolack zu erreichen, der bei >100 - 200 MPa liegt. Die Kombination aus einem harten und trotzdem heilbaren Nanokomposit wird hergestellt, was vollständig aus einem Slide-Ring Netzwerk besteht. Das neu entwickelte System

benötigt somit nicht die mechanischen Eigenschaften anderer Polymersysteme um z.B. hohe E-Module zu erreichen.^[36]

5.2. Auswahl der Komponenten

5.2.1. Polyrotaxane

Um die Polyrotaxan nun vernetzen zu können, wurde der OH-Gehalt des Rotaxans über den optischen Drehwert einer Polyrotaxan-Lösung in Chloroform bestimmt. Der OH-Gehalt (mmol/g) muss bestimmt werden um die Verhältnisse an Vernetzer zu freien Hydroxylgruppen einzustellen. Somit können Polyrotaxansysteme mit unterschiedlichen OH-Gehalten miteinander verglichen werden.

Tabelle 30: Übersicht der verwendeten Polyrotaxane um selbstheilende Beschichtungen herzustellen, geordnet nach dem Gesamt-RAMEB-Gehalt im Polyrotaxan

Polyrotaxan	Mw	OH-Gehalt [mmol/g]	CD _{ges} [wt.%]
PR_3	66	0.81	11.7
PR_7	57	0.77	11.3
PR_16	32	1.15	16.7
PR_17	48	0.99	14.5
PR_18	52	0.83	12.0
PR_19*	72	0.34	5.3
PR_20*	54	0.56	8.1
PR_13*	57	0.27	4.2
PR_9*	26	0.26	4.1

* umgefälltes Polyrotaxan, Mw: Molekulargewicht mit freiem RAMEB, RAMEB frei über GPC bestimmt und nicht für alle Polyrotaxane, CD_{ges}: Gesamter RAMEB Gehalt, der über die Polarimetrie bestimmt wurde

Die Polyrotaxane **PR_3**, **PR_7**, **PR_16**, **PR_17** und **PR_18** sind Polyrotaxane, die nicht umgefällt wurden (s. Tabelle 30). **PR_20***, **PR_9 *** und **PR_13*** wurden umgefällt um den freien RAMEB Gehalt zu verringern.

5.2.2. Vernetzer

Die Polyrotaxane können über die freien OH-Gruppen am aufgefädelten CD vernetzt werden. Zur Vernetzung ist die Polyurethanchemie zielführend.^[37] Die Polyurethanchemie ist weitverbreitet in der Autolackindustrie und bei Selbstheilungsmaterialien. Die Herstellung der PU-Systeme mit primären Alkoholen ist eine Thermoset-Reaktion und wird deshalb gerne in der Automobilindustrie verwendet.^[123] Thermosetreaktionen starten erst ab einer bestimmten Temperatur, was die Topfzeiten verlängert und die Handhabbarkeit erleichtert. Im Fall der primären Alkohole mit Isocyanaten startet die Vernetzung bei ca. 50- 100 °C.^[123]

Dazu werden eine Polyol-Komponente und ein Isocyanat benötigt, die zu einer Carbamatbindung reagieren. Das ternäre Polyrotaxansystem verhält sich wie eine Polyol-Komponente (s. Abbildung 67). Diese Vernetzung ist zudem atomökonomisch, was wichtig für nachhaltige Materialien ist.

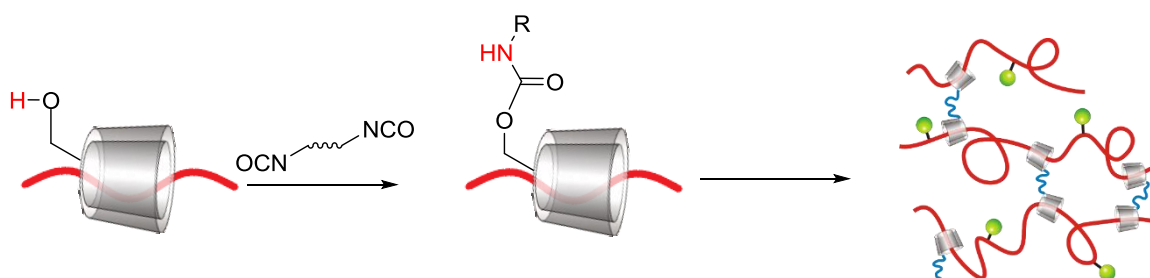


Abbildung 67: Freie OH-Gruppen vom RAMEB reagieren mit der Isocyanat-Gruppe des Vernetzers zu einem vernetzten Slide-Ring Gel (rechts, schematische Darstellung).

Die aufgefädelten und vernetzten CDs sind immer noch über die Polymerkette von Stopper zu Stopper beweglich. Sie können somit auch mechanischen Einwirkungen durch Rutschen auf der Polymerkette ohne Zerstörung des Netzwerkes entgegen wirken (s. Abbildung 66).

Die Alkylkette zwischen den PU-Bindungen ist dabei flexibel genug, so dass kein starres Netzwerk, sondern Slide-Ring Gele gebildet werden.^[118,124,125] Zudem ist das Rückgrat des ternären Polyrotaxans auf Basis von Dimethylbutadien, was ein flexibles Polymerrückgrat bildet. Durch den geringeren Auffädelungsgrad des Polyrotaxans (2-5 wt.%), haben die CDs mehr Platz um auf der Polymerkette hin und her zu rutschen, weshalb das Slide-Ring Gel auch immer noch selbstheilend sein sollte. Durch den geringeren Auffädelungsgrad des ternären Polyrotaxans ist auch mehr Platz zwischen den Maschen um Nanopartikel einarbeiten zu können.

Aus einem vernetzten Slide-Ring Gel sollte ein Polyrotaxan-Nanokompositlack hergestellt werden. Dafür muss zunächst ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden. Als Lösungsmittel werden typische Lacklösungsmittel getestet, da das Polyrotaxan-Lacksystem eine Anwendung als Autolack finden soll. Als Lösemittel für die ternären Polyrotaxane werden deshalb Butylacetat (BA), Methylisobutylketon (MIBK) und Methylpropylacetat (MPA) getestet. In BA und MPA waren die Rotaxane löslich, in MIBK nur teilweise. Mit MPA wurden Schichten aus purem Polyrotaxan erhalten, die optisch weniger Fehlstellen hatten, so dass für alle Ansätze MPA eingesetzt wurde. MPA wird industriell als Lacklösungsmittel bei Polyisocyanatchemie verwendet. Zur Vernetzung der ternären PRx-Systeme wurde zunächst Hexamethylendiisocyanat (HMDI) verwendet.^[37] Araki und Ito konnten damit bereits erfolgreich Slide-Ring Gele auf Basis der PU-Bindung erhalten. Um die Aushärtezeit zu beschleunigen wurde für das neue Slide-Ring-Material eine Aushärtetemperatur von 120 °C gewählt. Zunächst wurde ein Verhältnis zwischen den freien OH-Gruppen am CD und dem Isocyanat HMDI 1:1 eingestellt, um alle freien OH-Gruppen zu vernetzen.

Um eine zu schnelle Reaktion zu vermeiden und diese gezielter kontrollieren zu können, wurden auch Isocyanate mit Blockierungsmittel eingesetzt. HMDI wurde mit *N*-benzyl-*tert*-butylamin (BEBAb) blockiert (s. Abbildung 68, Substanz von D. Hafner (AK Wenz, UdS) erhalten, hergestellt nach dem Patent von Flosbach *et al.*^[126]), um die sofortige Reaktion mit den OH-Gruppen des CDs zu unterbinden. Die Verwendung eines blockierten Diisocyanats als Vernetzer hat den Vorteil, dass der Kontakt mit den flüchtigen und toxischen Diisocyanat-Vernetzer vermieden werden können. BEBAb-HMDI ist bei Raumtemperatur weniger reaktiv und weniger giftig als unblockiertes HMDI.^[127]

Daneben erleichtert die gezielte Deblockierung/Vernetzung bei erhöhter Temperatur die Handhabung.

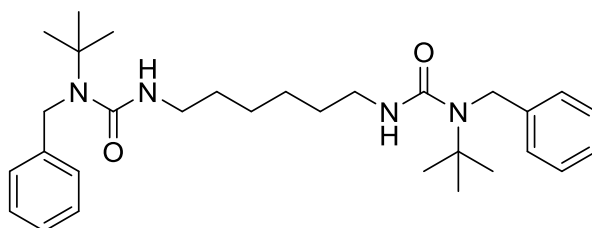


Abbildung 68: HMDI blockiert mit *N*-benzyl-*tert*-butylamin (BEBAb).

BEBAb-HMDI ist nicht in dem Lösungsmittel löslich, in dem das Polyrotaxan löslich ist, sodass Lackansätze mit BEBAb-HMDI zusätzlich mit THF verdünnt wurden (von 20 auf 16.7 % Feststoffgehalt). Die Deblockierungstemperatur liegt bei 100 - 120 °C, weshalb die Probe ebenfalls bei einer Temperatur von 120 °C ausgehärtet wurde.

Tabelle 31: Beschichtungen mit Rotaxanlacken auf Glassubstraten (5x5 cm), Aushärtetemperatur 120 °C, alle mit dem Vernetzer BEBAb HMDI umgesetzt

Bezeichnung	Partikel	Aushärtungszeit [h]
PR_Schicht1	/	3
PR_Schicht2	5% MIBK-ST	3
PR_Schicht3	5% MIBK-ST	12
PR_Schicht4	5% MIBK-ST	18

Verhältnis Hydroxygruppe zu Vernetzer: OH-Gruppen:NCO; 3:1 außer Eintrag 1; OH:NCO 2:1; Polyrotaxan: **PR_7** und **PR_16**, Schichtdicke ca. 20 µm

Um die optimale Aushärtezeit für Beschichtungen mit einem Deblockierungsmittel herauszufinden, werden Nanokomposit-Systeme für 3 h, 12 h und 18 h ausgehärtet (s. Tabelle 31). Es wird ein geringerer Vernetzungsgrad von OH:NCO 3:1 gewählt, damit das System nicht zu hochvernetzt ist.

Es wurde ebenfalls als blockierter Vernetzer Desmodur® BL3370 (Covestro, Isocyanatgehalt 8.9 %) verwendet. Dieser Vernetzer ist ein blockiertes aliphatisches Polyisocyanat auf Basis von HMDI. Die Isocyanat-Gruppen sind mit Malonsäurediethylester und Diisopropylamin blockiert. In Kombination mit Polyolen wird Desmodur® zur Herstellung von lichtechten Einkomponenten-Polyurethan-Einbrennlacken mit hoher Resistenz gegen Thermovergilbung sowie als Additiv zu konventionellen Einbrennsystemen zur Verbesserung der Reaktivität, Elastizität und Haftung gebraucht. Als

Einbrennzeiten werden aus dem Datenblatt des Desmodur®-Produktes 100 °C (für 50 min), 120 °C (für 20 min) und bis zu 160 °C (für 7 min) empfohlen.^[128]

Covestro bietet neben dem Desmodur® BL3370 MPA weitere auf HMDI basierte Isocyanate an. Desmodur® N3900 ist ein niedrigviskoses, aliphatisches Polyisocyanat-Harz auf Basis von HMDI (Isocyanat-Gehalt 23.5 %, 100 %-ige Flüssigkeit). Desmodur® N3900 ist laut Hersteller Covestro auch eine Härter-Komponente für wetterstabile Lacke, so dass dieser Vernetzer sehr attraktiv für die Polyrotaxanautolacksysteme ist. Der Vernetzer Desmodur® N3900 wird per IR-Spektroskopie untersucht (s. Abbildung 69). Dazu wird ein Lack aus ternärem Polyrotaxan (**PR_19***, umgefällt) mit Desmodur® N3900 OH:NCO 3:1 versetzt und auf den ATR-Kristall und IR-spektroskopisch gegeben. Die Vernetzungsreaktion kann wieder durch Intensitätsabnahme der Isocyanatbande (die antisymmetrische N=C=O Valenzschwingung $2250\text{--}2275\text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden.^[129] Bei der ATR-Spektroskopie (ATR = attenuated total reflection) wird die abgeschwächte Totalreflexion der zu analysierenden Probe gemessen. Sie ist eine Messtechnik der IR-Spektroskopie für die Oberflächenuntersuchung von undurchsichtigen Lackschichten oder Polymerfolien und auch flüssigen Proben geeignet, die Lösungsmittel enthalten. In Abbildung 69 ist die Peakfläche des Isocyanatpeaks im IR-Spektrum gegen die Zeit eines Slide-Ring Gel-Nanokomposit aufgetragen.

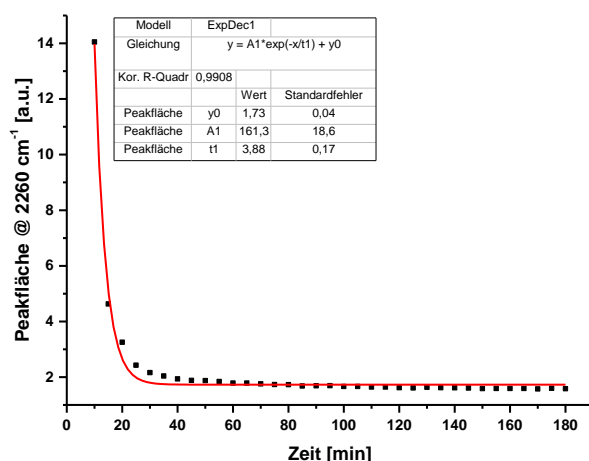


Abbildung 69: PR_Schicht5, PR_19*, 5 % MIBK-ST-Partikel, Desmodur® N3900 3:1 (OH:NCO), 3 h bei 120 °C, ATR-Kristall, Intensität des Isocyanat-Peaks gegen die Zeit.

Die Absorption der N=C=O-Schwingung ist auf die Ringschwingung der Styrolstoppergruppen im Polyrotaxan (bei ca. 1450 cm^{-1}) normiert, um die IR-Spektren miteinander vergleichen zu können. Das Absorptionsmaximum der Isocyanat-Schwingung liegt bei ca. 2260 cm^{-1} . Da die Peakfläche bzw. -intensität proportional zur vorhandenen Menge an freiem HMDI aus Desmodur N3900 ist, folgt daraus, dass das HMDI bei der Vernetzungsreaktion verbraucht wird (s. Abbildung 69). Nach 30 min ist die Vernetzungsreaktion beendet, da es zu keiner weiteren Intensitätsabnahme kommt. Also trotz kommerziellem Vernetzer ist nach ca. 20 - 30 min die Vernetzung beendet. Die erste Messung des IR-Spektrums erfolgt nach 10 min, da diesem Zeitpunkt das Lösungsmittel (MPA) erst vollständig verdampft war. Durch Auftragung der Peakfläche (der integrierten Isocyanatpeaks des IR-Spektrums) gegen die Zeit kann die Reaktionsordnung ermittelt werden. Für eine Reaktion 1. Ordnung gilt folgendes Geschwindigkeitsgesetz (s. Formel 13):

Formel 13: $c_t = c_0 * e^{(-kt)} + C$

Das Integral der Isocyanatbande hat nach ca. 60 min einen konstanten Wert erhalten. Der Verbrauch des Isocyanats folgt einer Reaktion erster Ordnung. Die Urethanschwingung hat nicht in dem gleichen Maß zugenommen wie die Isocyanatschwingung abgenommen hat (s. Abbildung 114, S. 157). Dies kann daran liegen, dass die Reaktionsverfolgung im IR nicht unter Schutzgas erfolgt ist. Ein Teil der Isocyanatgruppen könnte vorzeitig mit der Umgebungsluft bzw. -feuchte zu Harnstoff reagiert haben und damit im Spektrum nicht mehr als Isocyanat zu sehen sein.

5.2.3. Nanopartikel

Silika-Nanopartikel können Polymermatrices verstärken.^[130] Es wurden für diese Arbeit Silika-Nanopartikel mit einer Größe von 10-15 nm genommen, die in Methylisobutylketon (MIBK) zu 30 wt.% dispergiert wurden (MIBK-ST, von Nissan Chemicals). Nanopartikel müssen meist modifiziert werden um sie kompatibel für das Polymersystem zu machen.

5.2.4. Nanopartikel Modifizierung

Eine Oberflächenmodifikation an Silika-Nanopartikeln erfolgt meist durch Reaktion kommerziell erhältlicher Alkoxy-/Halogensilanen. Das Alkoxysilan wird eine Si-O-Si-Bindung über eine Kondensationsreaktion mit den Silanol-Gruppen der Nanopartikel-Oberfläche ausbilden. Halogensilane hydrolysieren typischerweise indem die Halogenid-Gruppe durch die OH-Gruppe substituiert wird, die wiederum eine Si-O-Si-Bindung zu den Silanol-Gruppen formt (s. Abbildung 70).^[131]

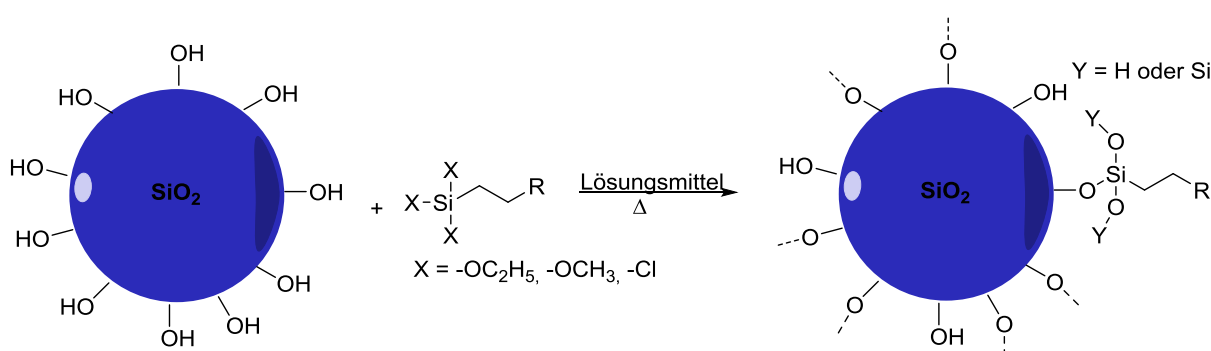


Abbildung 70: Reaktion der Silanen mit der Si-Oberfläche.

Um die Nanopartikel reaktiver und/oder kompatibler zu bereiten, werden die Nanopartikel mit Silanen umgesetzt, die noch weitere funktionelle Gruppen tragen wie z.B. 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTS), 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTS) und weitere PEG-Silane.^[132] APTS und MPTS funktionalisierte Nanopartikel können z.B. mit Isothiocyanaten oder Malemiden umgesetzt werden. Pegylierte Nanopartikel können die Aggregation verhindern.^[132]

Eine kommerziell erhältliche SiO₂-Nanopartikel-Dispersion (MIBK-ST genannt) wird mit dem bifunktionellen Linker GPTES ((3-Glycidyloxypropyl)triethoxysilan) funktionalisiert. 3-(Glycidyloxypropyl)triethoxysilan (GPTES) wird deshalb ausgesucht, da es ein Modifikator ist, der dank der Triethoxy-Gruppe mit der Silica-Oberfläche reagiert und über die Epoxid-Gruppe auch mit den OH-Gruppen des RAMEBs reagieren kann. Der prozentuale Anteil der Partikelmodifikation wird durch folgende Formel 14 berechnet:

Formel 14:
$$\frac{OF(SiO_2) \left[\frac{m^2}{g} \right]}{Platzbedarf(OH) [m^2] \cdot N_A [mol^{-1}]} = \frac{Menge(GPTES) [mmol]}{SiO_2 [g]}$$

N_A = Avogadrokonstante ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Die spezifische Oberfläche der Silika-Partikel wird mittels BET (nach der Brunauer–Emmett–Teller Theorie) bestimmt und beträgt $1.904 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Platzbedarf einer OH-Gruppe wird mit $0.18 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ angenommen.^[133] Somit berechnet sich die Menge an Modifikator auf 1.76 mmol/g Partikel. Um die OH-Gruppen vollständig modifizieren zu können, wird die SiO_2 -Nanopartikel-Dispersion mit $2 \text{ mmol GPTES/g } SiO_2$ versetzt. In Abbildung 71 ist ein modifizierter NP schematisch dargestellt.

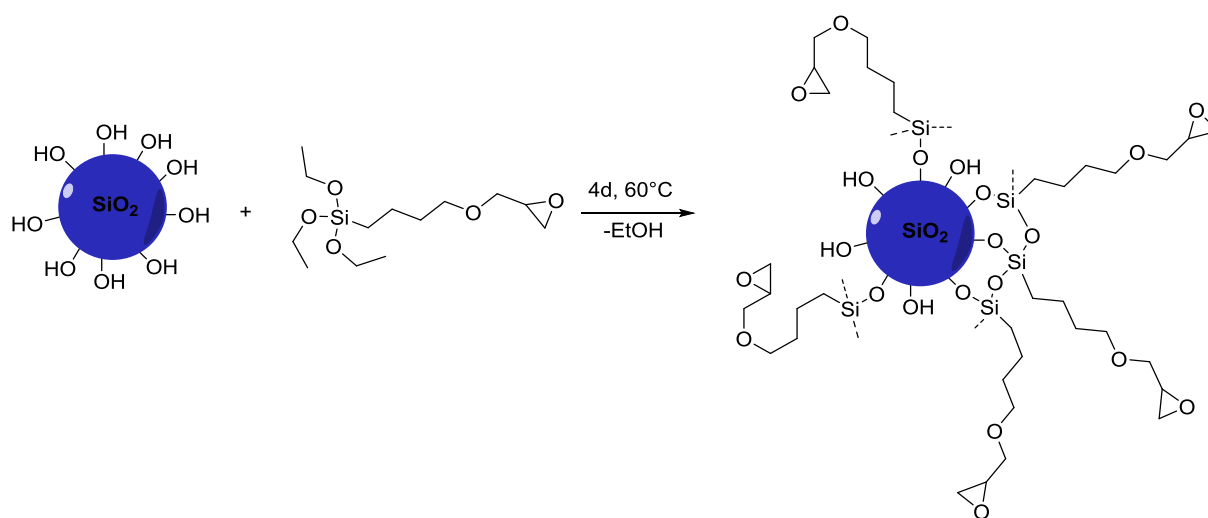


Abbildung 71: Mit GPTES modifizierter Silika-Nanopartikel \triangleq GPTES-NP 1 und 2.

Die Oberfläche der hydrophilen Partikel sollte durch die Funktionalisierung hydrophober und somit besser kompatibel mit dem Polyrotaxan-Netzwerk gemacht werden. Zudem wird durch die Funktionalisierung die freie Oberflächenenergie reduziert.^[130] Durch Anbringen des bifunktionellen Linkers, kann die Triethoxysilan-Gruppe mit dem Partikel reagieren und der andere Teil kann mit der Polymermatrix interagieren. In dem Fall von GPTES können die Epoxid-Gruppen durch die Vernetzungsreaktion mit Hexamethyldiisocyanat reagieren und somit in das Netzwerk aus Polyrotaxan und Vernetzer eingebunden werden.

Die freien Epoxid-Gruppen am GPTES können auch bei erhöhter Temperatur von 150 °C mit den Isocyanaten reagieren.^[134]

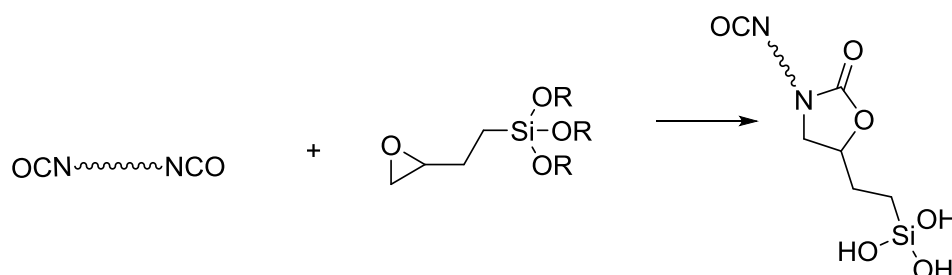


Abbildung 72: Reaktion des Diisocyanats mit den Epoxid-Gruppen der Silica-Partikel zu einem Oxazolidinon.

Die in dieser Arbeit hergestellte Beschichtung wird ohne Zugabe eines Katalysators nur bis 120 °C erhitzt, so dass die Nanopartikel über die Bildung eines Oxazolidinonrings mit dem Isocyanat in das Slide-Ring Gel einreagieren könnten. Eine Epoxygruppe kann ebenfalls auch mit Alkoholen, Wasser oder Aminen reagieren.

In Abbildung 73 ist schematisch ein mit GPTES-Nanopartikel gefülltes Polyrotaxan-Nanokomposit dargestellt. Es wäre auch möglich, dass die Epoxid-Gruppe der modifizierten Nanopartikel z.B. mit restlichem Wasser zu einer Hydroxy-Gruppe reagiert, die wiederum mit Isocyanaten reagieren könnte. Die zweite Isocyanat-Gruppe kann dann wiederum mit den freien OH-Gruppen am CD reagieren. Die Nanopartikel können auch mit den OH-Gruppen des CDs reagiert haben.

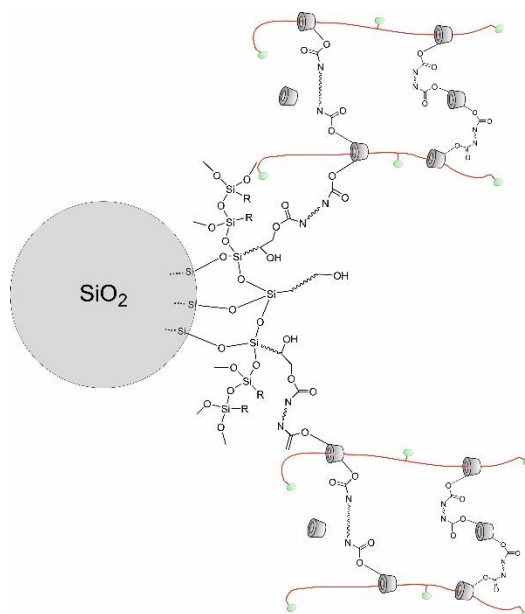


Abbildung 73: Schematische Darstellung des Silika basierten Polyrotaxan Nanokomposits.

Um die Modifizierung zu überprüfen, kann die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet werden. Auf ein TEM-Netz werden sowohl die unmodifizierten als auch die mit GPTES modifizierten Nanopartikel aus MIBK aufgetropft und das Lösungsmittel eingedampft. In Abbildung 74 sind die nicht modifizierten Nanopartikel (oben) und modifizierten Nanopartikel (**GPTES-NP1** unten) dargestellt. Die unmodifizierten Nanopartikel haben einen Durchmesser von ca. 13 nm. Die modifizierten GPTES-Nanopartikel haben einen Durchmesser von 27 nm. Der größere Durchmesser zeigt, dass die Modifizierung erfolgreich durchgeführt werden konnte. Es ist auch zu erkennen, dass die GPTES-Nanopartikel weniger aggregiert vorliegen als die unmodifizierten Nanopartikel. Die Aggregation wird durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen bewirkt. Diese können durch die Modifizierung nicht mehr ausgebildet werden, weshalb die Aggregation abnimmt.

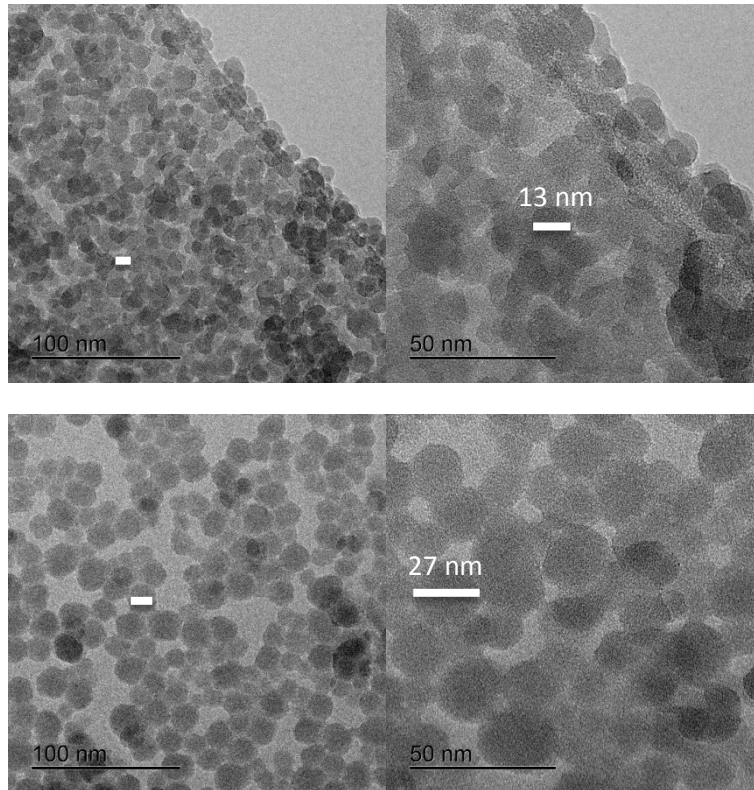


Abbildung 74: TEM-Aufnahmen, oben: unmodifizierte Silika-Nanopartikel (MIBK-ST), unten: GPTES-Nanopartikel.

Um den Grad der Modifikation bestimmen zu können, werden die Nanopartikel mittels Elementaranalyse (CHNSi-Analyse) untersucht. Die Proben werden alle bei 80 °C und 5 mbar für vier Tage getrocknet, sodass die Lösungsmittel oder überschüssiges GPTES entfernt sind. In Tabelle 32 sind die CHN-Analysen der Nanopartikel zu finden. Die käuflich erwerbbaeren Silika-Nanopartikel haben einen geringen Anteil an Kohlenstoff/Wasserstoff um die Nanopartikel zu stabilisieren. Die CH(N)Si-Analyse ergab einen Kohlenstoffanteil von 3 wt.% und einen Wasserstoffanteil von 1 wt.%. Diese Menge wurde von den modifizierten Nanopartikel abgezogen um die gemessene Menge an Modifikator herauszubekommen. Es wurden auch zwei Chargen an modifizierten Nanopartikel verglichen. Der Anteil des Silans sind bei GPTES-NP1 26 wt.%, bei GPTES-NP2 35 wt.%. Die Anteile an Modifikator werden mit dem Quotient (s. Formel 15) aus gemessenem Wasserstoffanteil mit dem Wasserstoffanteil des GPTES-Moleküls berechnet.

$$\text{Formel 15: Anteil Modifikator} = \frac{\text{H Gehalt gemessen GPTES NP [\%]}}{\text{H Gehalt GPTES [\%]}}$$

Tabelle 32: CHN-Analyse der unmodifizierten Silicapartikel und GPTES-Nanopartikel, Anteil des Modifikators wurde auf den C-Anteil des GPTES bezogen

Probe	H [wt.%]	C [wt.%]		Anteil GPTES [wt.%]	Anteil GPTES [wt.%]	Si [wt.%]
	gemessen	gemessen	berechnet	auf C bezogen	Soll Modifikation	gemessen
Unmodifizierte Silicananopart.	1.0	3.0	/	/	/	39.8
GPTES-NP1	2.0	13.5	11.0	26.0	45.9	32.0
GPTES-NP2	2.9	18.1	15.9	35.0	54.8	28.3

Die Soll Modifikation wird wie folgt nach Formel 16 berechnet. Die berechnete Soll Modifikationen betragen 46 % für den Ansatz **GPTES-NP1** und 55 % für den Nanopartikelansatz **GPTES-NP2**.

Formel 16: Soll Modifikation =
$$\frac{M(\text{SiO}_2) - (M(\text{SiO}_2) \cdot \text{Si Gehalt in der Probe})}{\text{Si Gehalt in der Probe} \cdot M(\text{GPTES})}$$

Der Si-Gehalt wird für alle Proben bestimmt und die Soll Modifikation bezieht sich auf die maximale Menge GPTES, die für die Si-Menge möglich ist. Die Soll Modifikation ist somit höher als der gemessene Anteil GPTES auf den Partikeln. Aus sterischen Gründen könnten die Partikel nicht vollständig modifiziert sein.

Um den Anteil an Modifikator des GPTES mit der CHNSi-Analyse zu vergleichen, kann die Thermogravimetrische Analyse (TGA) angewendet werden. Dabei werden die Partikel unter konstanter (Argon-)Atmosphäre verbrannt.

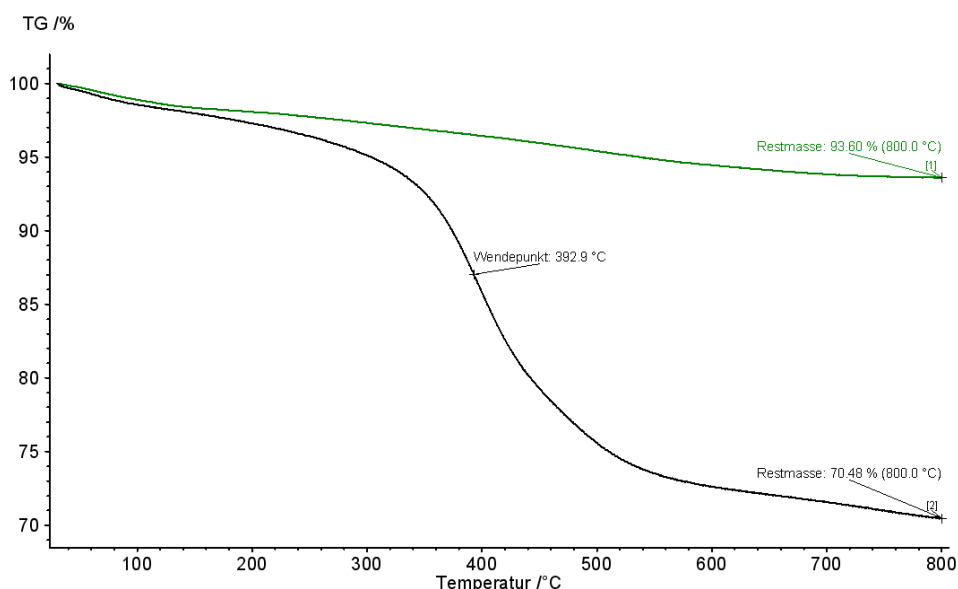


Abbildung 75: TGA Messung NM NP GPTES NP, Argon, 35 – 800 °C (Schwarze Kurve: GPTES-Nanopartikel (GPTES-NP1), grüne Kurve: Silika-Nanopartikel (MIBK-ST)).

TGA-Messungen der unmodifizierten Silika-Nanopartikel und GPTES-Nanopartikel zeigen, dass der Gewichtsverlust von 6.4 % zu 29.5 % steigt (s. Abbildung 75). Der Hauptverlust der GPTES-Nanopartikel (schwarze Kurve) liegt zwischen 380 °C und 460 °C. Dies kann bedeuten, dass das Silan an die Oberfläche gekoppelt hat.^[135,136] In dem Temperaturbereich um 393 °C koppelt das Silan wieder von dem Partikel ab, was an dem Wendepunkt in der Kurve zu erkennen ist. Nicht gekoppeltes Silan wird in der Regel höher als 400 °C erwartet.^[135] Über die Differenz der Massenverluste des unmodifizierten und der modifizierten Nanopartikel kann der Gehalt an Modifikator berechnet werden. Er beträgt über die TG-Analyse 23.1 % und über die CHN-Analyse 26.0 %.

5.3. Herstellung von Kompositen und deren Morphologie

5.3.1. Herstellung von Polyrotaxan-Nanokomposit-Lackschichten & deren visuelle Kontrolle

Die Polyrotaxan-Komposit-Lacklösungen werden mittels Spin-Coating auf ein Edelstahlblech mit kommerziell erhältlichem schwarzem Autolack lackiert oder auf einem mit Ethanol gereinigten Edelstahl-Substrat aufgebracht. Es wurde ein Autolack als Untergrund ausgewählt, da der entwickelte Nanokompositlack als Schutzlack eingesetzt werden sollte. Ebenfalls auf gereinigtes Glas (Borosilikatglas, mit einer Substratspülmaschine gereinigt) wurde der Polyrotaxanlack aufgetragen.

Um ein Nanokomposit herzustellen, wird die Vernetzer zu den Polyrotaxanen gegeben. Der Vernetzer HMDI wurde 1:1 mit dem Rotaxan **PR_3** umgesetzt. Bereits nachdem der Lack auf ein Glassubstrat aufgetragen wurde, waren (weisse) Agglomerate zu sehen (s. Abbildung 76). Aufgrund der schnellen Reaktion des HMDIs mit den freien OH-Gruppen der Silikapartikel und auch mit dem Wasser aus der Luft/Polymermatrix, können die Agglomerate entstehen. Die Silanol-Gruppen auf dem Nanopartikel können mit dem Isocyanat zu einem Amin und CO₂ reagieren. Das Amin kann wiederum mit einem weiteren Isocyanat zu Harnstoff reagieren.

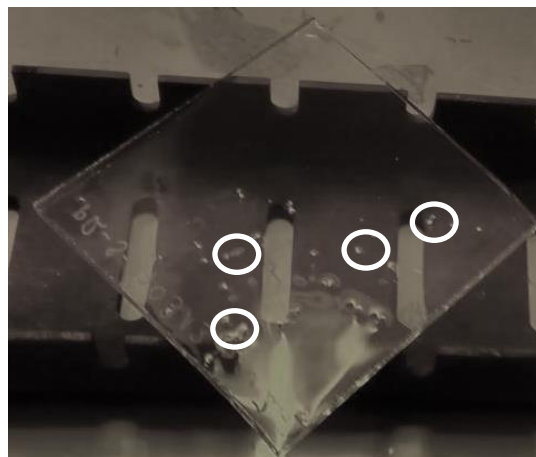


Abbildung 76: OH:Isocyanat 2:1 plus 5% Silicapartikel, Isocyanat: HMDI, ausgewählte Agglomerate in weissem Kreis.

Silika-Nanopartikel können ebenfalls als Vernetzer reagieren. Beschichtungen aus BEBAb-HMDI und Silika-Nanopartikel ergaben klare transparente Beschichtungen. Nachteil des BEBAb-HMDI Systems ist das benötigte THF, da THF aufgrund seines niedrigeren Siedepunkts von 66 °C ein Lösungsmittel ist, das nicht in der Lackindustrie verwendet wird. In der Lackindustrie werden je nach Anwendung

Lackverdünner mit Siedepunkten zwischen 120 °C bis 150 °C verwendet. Beschichtungen des ungefüllten Slide-Ring Gels mit dem kommerziellen blockierten Desmodur® BL3370 als Vernetzer zeigten keine Agglomerate. Eine Beschichtung des ternären Polyrotaxans **PR_3** mit dem Vernetzer Desmodur® BL3370 (2:1, OH:NCO) und 5 wt.% MIBK-ST-Nanopartikel (Beschichtungen PR_Schicht6; PR_Schicht7) zeigte Agglomerate, weshalb von der Kompatibilität der MIBK-ST-Silicananopartikel mit der PU-Polyrotaxan-Matrix nur BEBAb-HMDI in Betracht kommt (s. Abbildung 77).

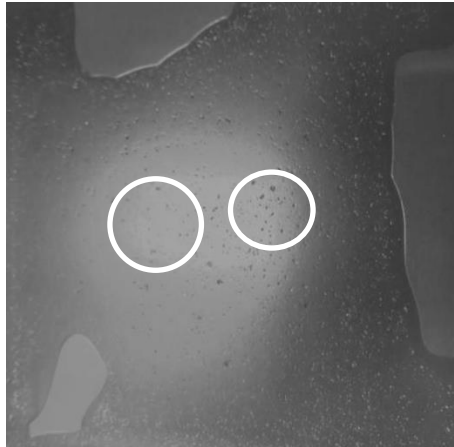


Abbildung 77: OH:Isocyanat 2:1 plus 5 % Silicapartikel, Isocyanat: Desmodur BL3370 (2:1, OH:NCO) auf einem 5 x 5 cm Edelstahl-Substrat (PR-Schicht8).

Der Desmodur® BL3370 Vernetzer hat wohl Additive, die sich nicht mit den Nanopartikeln oder den Polyrotaxanen kompatibel sind. Covestro bietet neben dem Desmodur® BL3370 MPA weitere auf HMDI basierte Isocyanate an. Desmodur® N3900 hat mit unmodifizierten Nanopartikel klare Beschichtungen ergeben, die nach Applikation auf den Substraten keine Agglomerate gebildet. In Abbildung 78 ist ein Edelstahlsubstrat zu sehen, was aus einer Polyrotaxan und Desmodur N3900 Schicht besteht. Die ungefüllte Polyrotaxanschicht ist auch auf einem Edelstahlsubstrat ausgehärtet worden. Nach Aushärtung der ungefüllten Polyrotaxanschicht sind lediglich unten rechts kleine Fehlstellen (Blasen) zu finden (weisser Kreis).









Abbildung 78: OH:Isocyanat 3:1, Isocyanat: Desmodur N3900 auf einem 5 x 5 cm Edelstahl-Substrat (PR_Schicht9).

Neben Glas- und Edelstahlsubstraten wurde der Polyrotaxanlack auch auf einem schwarz lackierten Edelstahlsubstrat aufgetragen. Dieser schwarze Lack war ein wasserbasierter Autolack, der kommerziell erhältlich ist. Dieser wurde aufgesprüht und bei 100 °C für eine Stunde ausgehärtet.

5.3.2. Herstellung von Polyrotaxan-Nanokomposit-Probenkörpern und deren Morphologie

Zur Messung mechanischer Eigenschaften werden nicht nur Beschichtungen benötigt, sondern auch Polymer-Bulkproben. Dazu werden die Proben mehrfach gecastet, aus einem lösungsmittelbasierten Lack wird ein Bulk hergestellt. Am Ende besteht ein Polyrotaxan-Bulk aus zehn Schichten des Polyrotaxan-Netzwerks. Das Bulk wird für 12 h bei 120 °C gehärtet. In Tabelle 33 sind die quadratischen Bulks für die Rheologie-Messung zu finden. Bulks für die DMTA-Messungen wurden nach derselben Methode durchgeführt, sind aber rechteckig in ihrer Form.

Tabelle 33: Übersicht der PR_13* Bulk Proben ungefülltes System (links) bis Maximalfüllung (25 wt. %)

SiO ₂ -Nanopartikel GPTES modifiziert	0 wt. %	1 wt. %	5 wt. %	10 wt. %	18 wt. %	25 wt. %
Probenkörper PR_13*_Bulk						

Trotz hohem Füllgrad an Partikeln von 25 wt. % sind die Bulkproben nicht getrübt sondern klar, was dafür spricht, dass die modifizierten Partikel gut in das Polyrotaxan-PU-Matrix passen und es zu einer Bindung/Kompatibilität zwischen Partikeln und Matrix kommt. Bei einer Schichtdicke von einem Millimeter sind die Polyrotaxan-Systeme eher gelblich. Die Gelbfärbung im Bulk kommt vorwiegend von der Polyrotaxan-Matrix. Denn trotz höherem Füllgrad verändern sie nicht ihre Gelbfärbung.

Mittels IR-Spektroskopie wird untersucht, ob 30 Stunden Aushärtung bei dem Bulksystem ausreichen, um das Isocyanat vollständig zu verbrauchen. Die Schichtdicke von einem Millimeter ist viel größer als die bisherigen dünnen Lackschichten von 20 µm.

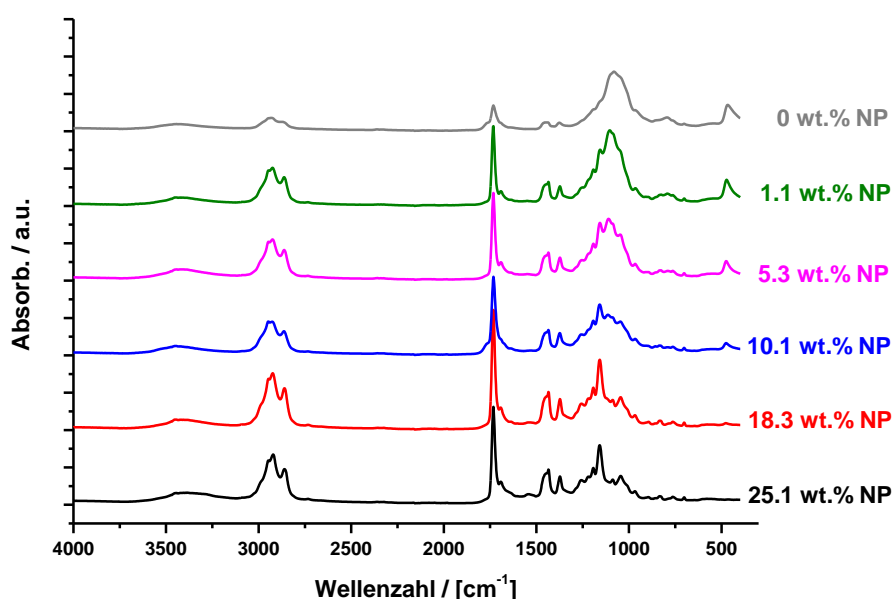


Abbildung 79: FT-IR Spektrum der PR_13*_Bulks (0, 1, 5, 10, 18 und 25 % GPTES-Nanopartikel1).

Auch im Polymer-Bulk ist nach Aushärtung kein Isocyanat Peak bei 2260 cm^{-1} mehr zu erkennen (s. Abbildung 79). Der vernetzte Polyrotaxan-Film zeigt Carbamat-Banden bei 1579 , 1620 und 3323 cm^{-1} was dafür spricht, dass die Vernetzung vollständig war.^[37] Wenige OH-Schwingungen bei ca. 3500 cm^{-1} sind auch noch zu erkennen. Der Vernetzer wurde nicht 1:1 (OH:NCO) eingesetzt, damit das System nicht zu hochvernetzt wird, da die modifizierten Nanopartikel ebenfalls als Vernetzer fungieren. Im IR-Spektrum der Nanokompositmaterialien zeigt sich auch hier das Verhältnis aus Polyrotaxan und GPTES-Nanopartikeln. Die hochgefüllten Systeme zeigen eine geringe Intensität an den Polyrotaxan-Signalen (z.B. Styrol-Schwingung bei ca. 1400 cm^{-1}). Die Intensitäten der Si-Signale bei ca. 1000 cm^{-1} sind auch höher als die Signale der niedrig gefüllten Komposite. Je höher gefüllt somit das System, desto intensiver wird der Si-Peak und desto geringer werden Peaks, die von dem Polyrotaxan.

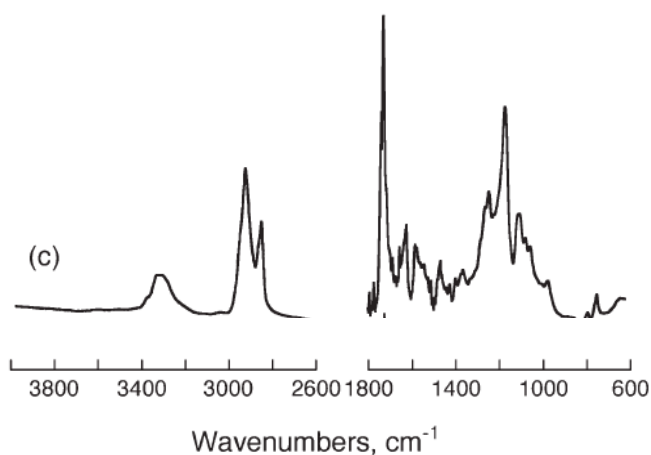


Abbildung 80: FT-IR-Spektrum des Slide-Ring Films von Araki.^[37] Reproduced from J. Araki, T. Kataoka and K. Ito, *Soft Matter*, 2008, 4, 245 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Araki et. al haben auch für ihr mit Isocyanat vernetztes Material wenige OH-Schwingungen der CDs beobachtet und die Carbamatschwingungen der PU-Bindung sind nachgewiesen worden (s. Abbildung 80).

Um zu untersuchen, ob die Nanaopartikel nun agglomeriert vorliegen oder fein dispergiert sind, wird das Bulk auf einem Graphitnetz mittels TEM (JEOL JEM-2100) untersucht. Dabei werden dünne Schichten mit dem Skalpell von dem Bulk abgekratzt (TEM-Aufnahme, s. Abbildung 81).

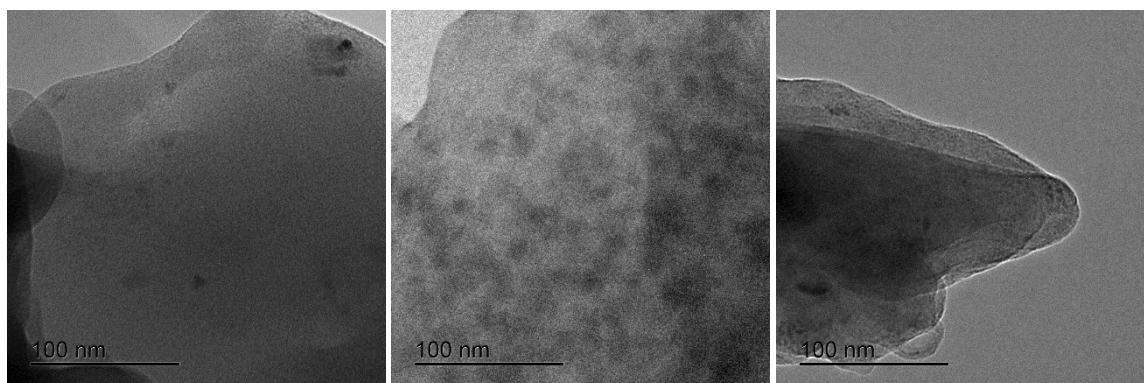


Abbildung 81: TEM-Aufnahmen des ungefüllten Slide-Ring Gelmaterial, 10 % GPTES-Nanokomposit und 25 % GPTES-Nanokomposit, PR_13*. GPTES-NP1.

Die Nullprobe zeigt, dass nur wenige Polyrotaxan-Agglomerate vorliegen (dunkelgraue Punkte). Die 10 wt.% gefüllte Probe konnte noch gerade so aufgelöst werden, dass die Partikel zu erkennen sind. Auch im Bulk sind die Partikel somit gut deagglomeriert (bis zu 10 wt.%). Wenn das System zu hoch gefüllt wird, ist der Kontrast zwischen Polyrotaxan-Matrix und Nanopartikel schwierig aufzulösen. Die Matrix scheint zu überfüllt an Nanopartikel zu sein (s. Abbildung 81, rechts).

5.4. Mechanische Eigenschaften der Kompositen

5.4.1. Mikrohärtemessung der Kompositlackschichten

Eine Möglichkeit den Aushärtegrad einer Schicht zu bestimmen ist die Messung der Mikrohärte der Schicht. Das Mikrohärte-Messsystem wird generell zur Bestimmung der Eindringhärte, des Eindringmoduls, der Martenshärte (HM) und weiterer (elastischer) Kenngrößen verwendet. Dazu wird das Härteprüfverfahren nach Vickers eingesetzt. Sie ist ursprünglich für die Untersuchung von Metallen und Legierungen gedacht, kann aber auch für Beschichtungen verwendet werden.^[137] Es wurde eine Kraft von 25 mN für 20 s eingestellt wird ($C \triangleq$ Kriechen) = 5 s), so dass der Indentor ca. 2.5 μ m in die Schicht eindringt. Während dem Kriechen wird die Maximalkraft für 5 s gehalten.

Es wurden Mischungsverhältnisse für HMDI von 2:1 und 3:1 von OH:Isocyanat (Abgekürzt NCO) getestet (s. Tabelle 34). Pures unvernetztes Polyrotaxan hat nach 18 h Aushärtung die größte Härte von 215 MPa (s. Tabelle 34). Vernetzung mit HMDI macht aus dem härteren Polyrotaxan-Material ein weicheres Slide-Ring Gel-Netzwerk, was mit geeigneten Partikeln zu einem härteren Nanokomposit-Slide-Ring Gel-Netzwerk werden könnte. Für die Herstellung der Nanokomposite werden Silika-Nanopartikel (Partikeldruchmesser: 10 - 15 nm, MIBK-ST) in das Polyrotaxan-PU-Netzwerk

eindispersiert. Das Verhältnis 1:1 (OH:NCO) wurde nicht weiter untersucht, da es nicht sinnvoll ist alle CDs miteinander zu verbinden um die Bewegungsfreiheit der CDs aufrecht zu erhalten.

Tabelle 34: Übersicht der ternären Vernetzung mit HMDI und Nanopartikel (MIBK-ST 5 % ein dispersiert), Polyrotaxan: PR_3 (OH-Gehalt: 0.86 mmol/g)

Bezeichnung	Vernetzer	NP	OH:NCO	Aushärtzeit [h]	Schichtdicke [μm]	HM [MPa]
PR_Schicht10	/	/	1:0	18	50 Tropfen	215±6
PR_Schicht11	HMDI	/	2:1	18	175 Tropfen	146±24
PR_Schicht12	HMDI	5%	3:1	3	150 Tropfen	89±87

NP = Nanopartikel MIBK-ST, Mikrohärte: F = 25mN/20s, C = 5 s, nb = nicht bestimmt

In Tabelle 34 sind Vernetzungsversuche des ternären Polyrotaxan mit und ohne HMDI zu finden. Zunächst wurde das Polyrotaxan-Lacksystem auf eine Edelstahlplatte getropft. Die Schichtdicke wurde mittels Profilometrie bestimmt. Ein Polyrotaxan ohne Vernetzer hatte eine Härte von 215 MPa nach 18 h Aushärtung bei 120 °C (**PR_Schicht10**). Der Vernetzer HMDI wurde im Unterschuss zu dem Polyrotaxan gegeben und ergab nach 18 h Aushärtung nur noch eine Härte von 146 MPa, was gegen eine Kompatibilität sprechen kann (**PR_Schicht11**). Die benötigte Zeit von über 18 h um den Lack auszuhärten, könnte ein Problem darstellen, den Lack als marktfähig anzusehen. *Ito* hat sein hydroxypropyliertes Polyrotaxan mit einem Acrylisocyanat über Nacht reagieren lassen, was wahrscheinlich für eine industrielle Anwendung zu lange sein kann.^[138] Ebenfalls hat *Araki* seine Slide-Ring Gel-Herstellung mit HMDI unter Einsatz des Zinnkatalysators über Nacht vernetzt.^[37] Die Kompositschicht wurde deshalb nur drei Stunden ausgehärtet, da die Reaktionszeit für das HMDI ausreichend sein sollte. Die Mikrohärte der Schicht wurde nach Partikelzugabe geringer (vernetztes ungefülltes System: 146 MPa, Komposit: 89 MPa, **PR_Schicht12**). Nanokompositbeschichtungen sind in der Regel härtere Schichten.^[115] Sobald eine weiche Polymermatrix (der Glasübergangspunkt T_g liegt unter Raumtemperatur) mit harten Nanopartikel versehen wird, wird eine Zunahme der Härte beobachtet.

Die geringere Härte des Polyrotaxan-PUK kann für eine zu schnelle Reaktion des HMDIs sprechen. Die Härte, der mit Silika-Nanopartikel (MIBK-ST) gefüllten Polyrotaxan-Komposit-Beschichtungen, wurde zeitabhängig bei 120 °C untersucht. Die Beschichtungen wurden mit einem OH zu Isocyanatverhältnis 3:1 vernetzt, damit der Lack nicht zu hochvernetzt ist.

Tabelle 35: Beschichtungen mit Rotaxanlacken auf Glassubstraten (5x5 cm), Aushärtetemperatur 120 °C, alle mit dem Vernetzer BEBAb HMDI umgesetzt

Bezeichnung	Partikel	Aushärtungszeit [h]	Mikrohärte [MPa] 25 mN
PR_Schicht1	/	3	225
PR_Schicht2	5% MIBK-ST	3	226
PR_Schicht3	5% MIBK-ST	12	159
PR_Schicht4	5% MIBK-ST	18	211

3:1 OH:NCO außer Eintrag 1: 2:1 (OH:NCO); Polyrotaxan: **PR_7** und **PR_16**, Schichtdicke ca. 20 µm

Wird das ungefüllte System (**PR_Schicht1**) mit BEBAb-HMDI vernetzt, resultiert eine Härte von 225 MPa nach 3 h Aushärtezeit (s. Tabelle 35). Man muss aber beachten, dass das ungefüllte Slide-Ring Gel mit einem Verhältnis 2:1 (OH:NCO) umgesetzt wurde, so dass es also stärker vernetzt wurde. Diese Härte ist wesentlich größer als mit unblockiertem HMDI (**PR_Schicht11** HM = 146 MPa). Die Schicht **PR_Schicht11** hatte eine deutliche größere Schichtdicke von 175 µm und wurde sogar 18 h ausgehärtet. Somit wird klar, dass das Blockierungsmittel bei dieser Schicht nicht als eine Art Weichmacher zurück bleibt, sondern deblockiert wurde. Wenn in das System 5 % Silika-Nanopartikel (MIBK-ST) dispergiert werden, wird fast die gleiche Härte von 226 MPa erhalten. Wenn das gefüllte Nanokomposit länger ausgehärtet wird, werden die Härten eher geringer, was dafür spricht, dass eher ein Problem mit der Kompatibilität der Partikel mit der Polyrotaxan-PU-Matrix vorliegt. Auch wenn das OH zu Isocyanat Verhältnis dank des OH-Gehalts pro Rotaxan eingestellt werden kann, ist es dennoch ein Unterschied, ob zwei verschiedenen Rotaxane verwendet werden, wie in Tabelle 35 zu sehen ist.

Über eine zeitabhängige Härtemessung an einem ungefüllten Slide-Ring Gel kann verfolgt werden, ab wann das vernetzte Polyrotaxan eine ausgehärtete Schicht bildet (Polyrotaxan: **PR_1***, Desmodur® N3900 3:1, OH:NCO). Es kann ebenfalls nach 3 h eine harte Schicht von ca. 140 MPa beobachtet werden (s. Abbildung 82). Nach über 18 h kann die vernetzte Polyrotaxanschicht weiter ausgehärtet werden.

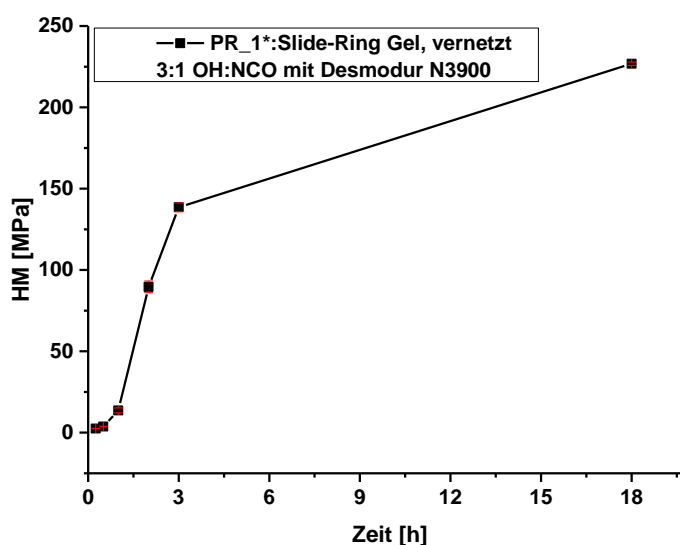


Abbildung 82: Kinetik der Mikrohärte gegen die Temperzeit mit Vernetzer Desmodur® N3900, PR_1*, OH:NCO 3:1.

Obgleich das Isocyanat nach einer halben Stunde verbraucht ist, ist die Schicht noch nicht ausgehärtet (HM ca. 10-30 MPa). Erst nach 2 h werden Härten von ca. 100 MPa erhalten. Das liegt daran, dass das Slide-Ring Gel noch Temperatur und Zeit benötigt um sich vollständig zu bilden. Dennoch werden die Schichten nicht 18 h ausgehärtet, denn nach 3 h werden Härten erreicht, die ausreichend sind für einen Lack. Zudem kann der Lack bei geringerer Aushärtezeit interessanter für eine potentielle Anwendung sein.

5.4.2. Abhängigkeit der Aushärtezeit und Krafteinwirkung auf die Mikrohärte der Nanokompositschichten

Um die Abhängigkeit der Indentorkraft von Schichtdicke und Aushärtezeit bestimmen zu können, werden vernetzte Schichten mit zwei blockierten Isocyanaten BEBAb-HMDI und den beiden Desmoduren® BL3370 und dem Oligo-HMDI Desmodur® N3900 bei 3 h und 18 h ausgehärtet (s. Tabelle 36). Je nach Applikation werden hierbei Schichtdicken von 80 – 100 µm (mittels Tropfen appliziert) und 20 µm (mittels Spin-coating) erhalten.

Wenn das BEBAb-SRG-System mit 5 % Silica-NP gefüllt wird (**PR_Schicht2**), ist die Härte auf Glas ungefähr bei 225 MPa, liegt aber nicht deutlich über den Werten ohne Partikel (**PR_Schicht1**, s. Tabelle 36). Wenn hingegen die Kompositschicht auf Edelstahl aufgetragen wird und der Vernetzer BEBAb-HMDI mit 10 wt. % Isocyanatosilan (3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat, ICPTES) versetzt wird (**PR_Schicht13**), wird eine härtere Schicht erhalten (250 - 275 MPa). Isocyanatosilan kann wie der Vernetzer HMDI mit den freien OH-Gruppen der aufgefädelten RAMEB-Ringe reagieren und dank der Silan-Gruppe als Vermittler zwischen Matrix und Nanopartikel reagieren. Die Silan-Gruppe reagiert mit den OH-Gruppen auf den Silica-Partikeln.^[132,139] Wenn diese Schicht auf Glas aufgetragen wird, nimmt die Härte der Schicht nochmal ab (ca. 250 MPa, **PR_Schicht14**). Die Isocyanatosilan-modifizierten Partikel scheinen eventuell mit dem Glas Wechselwirkungen einzugehen. Vermutlich

reagieren die Silica-Partikel mit der Glasoberfläche und sind somit nicht mehr vorhanden um in die Polymermatrix eingebunden zu werden.

Die Schichten mit dem neuen Vernetzer Desmodur® N3900 sind ebenso harte Schichten und liefern Werte im Bereich von 200 MPa, unabhängig von dem verwendeten Substrat. Somit gibt es hier weniger Einfluss des Substrats auf die Schicht. Generell kann gesagt werden, dass dünne Schichten (< 20 µm) fast unabhängig von der Kraft ähnliche Werte der Martenshärte liefern, auch wenn die Schicht nur 3 h ausgehärtet worden ist. Wenn hingegen dicke Schichten (> 70 µm) nur 3 h ausgehärtet worden sind, werden die Schichten immer weicher, je tiefer der Indentor eindringt (mit Isocyanatosilan ca. 66 MPa, mit Desmodur N3900 ca. 22MPa, (s. Tabelle 36). Dies bedeutet, dass 3 h Aushärtung für das Kompositmaterial nicht ausreicht um durchweg harte Schichten zu bilden (s. Isocyanatosilan PR_Schicht15, Desmodur N3900 PR_Schicht19, s. Tabelle 36). Die Schichten sind also im oberen Schichtbereich nur „angehärtet“, da heißt die obere Schicht ist hart, nach unten zum Substrat hin sind die Schichten noch nicht ausgehärtet. Wenn hingegen dickere Schichten für 18 h ausgehärtet werden, werden härtere Schichten erhalten, die unabhängiger von der Kraft Resultate erzeugen. Wenn der Vernetzer Desmodur® N3900 verwendet wird, reichen keine 18 h um eine dickere Schicht auszuhärten (Je nach Kraft nur noch 11 MPa Härte).

Zusammenfassend scheint ICPTES die Härte der Schicht auf Edelstahl positiv zu beeinflussen. Zudem werden weiterhin nur noch dünne Schichten für die (Mikrohärte) Messungen verwendet, da diese auch bereits nach 3 h hart sind.

Tabelle 36: Übersicht der vermessenen Schichten, Zusammensetzung, Schichtdicke. $T_{\text{Aushärtung}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, OH:NCO 3:1, HM Messung bei 5 mN, 15 mN und 25 mN Kraft, für 20 s, C = 5 s

Schicht	Zusammensetzung	Beschichtung	t [h]	Schichtdicke	HM [MPa]
Polyrotaxan	Vernetzer, Nanopartikel	Substrat, Art		[μm]	
PR_Schicht1	BEBAb-HMDI	Glas, spin	3 h	20	222 \pm 6
PR_7					218 \pm 6
					225 \pm 15
PR_Schicht2	BEBAb-HMDI, MIBK-ST 5 %	Glas, spin	3 h	20	236 \pm 16
PR 7					218 \pm 5
					226 \pm 6
PR_Schicht13	BEBAb-HMDI, ICPTES 10 %, MIBK-ST 5 %	Edelstahl, spin	3 h	6	245 \pm 12
PR_17					264 \pm 7
					288 \pm 29
PR_Schicht14	„	Glas, spin	3 h	8	224 \pm 3
PR_17					239 \pm 5
					255 \pm 4
PR_Schicht15	„	Stahl, Tropfen	3 h	78	130 \pm 19
PR_17					66 \pm 8
					55 \pm 5
PR_Schicht16	„	Stahl, Tropfen	18 h	70	263 \pm 12
PR_17					230 \pm 12
					210 \pm 12
PR_Schicht17	Desmodur® N3900, MIBK-ST 5 %	Stahl, spin	3 h	16	202 \pm 5
PR_17					204 \pm 5
					211 \pm 10
PR_Schicht18	„	Glas, spin	3 h	17	212 \pm 22
PR_17					205 \pm 12
					215 \pm 18
PR_Schicht19	„	Stahl, Tropfen	3 h	100	86 \pm 19
PR_17					22 \pm 2
					11 \pm 1
PR_Schicht20	„	Stahl, Tropfen	18 h	90	238 \pm 25
PR_17					141 \pm 27
					126 \pm 9

5.4.3. Einfluss von freiem Cyclodextrin auf die Vernetzung und Härte

Nach der Synthese der Polyrotaxane wird neben aufgefädeltm CD auch freies CD beobachtet. Da dieses CD genauso freie OH-Gruppen trägt und somit in das Slide-Ring-Netzwerk eingebaut werden kann (s. Abbildung 83), muss das Polyrotaxan zunächst noch einmal in Tetrahydrofuran gelöst und anschließend erneut in Wasser umgefällt werden. In der Regel kann so der freie RAMEB-Gehalt von ca. 15 wt. % auf ca. 3 - 4 wt. % verringert werden, so dass ein 1:1-Verhältnis an freiem und aufgefädeltm RAMEB erhalten wird. Die Beschichtungen mit umgefällten Polyrotaxan sind auch gegen Wasser resistenter, da der Gehalt an freiem hydrophilem CD verringert wurde. Mit einem hohen Anteil an freiem CD hat sich die Schicht sogar vom Substrat gelöst.

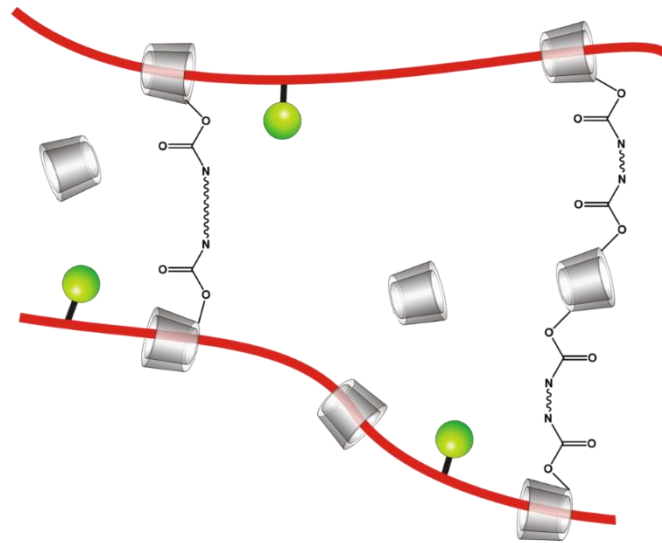


Abbildung 83: PU-PR-Netzwerk: die aufgefädelten RAMEB-Moleküle sind über eine Hexamethylen-Gruppe miteinander verbunden, auch freie RAMEB-Moleküle können mit eingebunden werden.

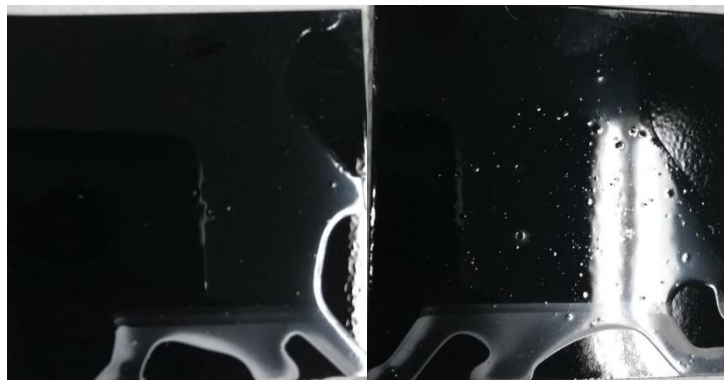


Abbildung 84: Lackschicht auf schwarz lackiertem Substrat aufgetragen, linkes Bild ungefüllt (PR_Schicht21), rechtes Bild gefülltes SRG (PR_Schicht22).

Die auf schwarzlackierten Edelstahlsubstraten aufgetragenen und ausgehärteten Polyrotaxan-Beschichtungen werden eine Stunde in destilliertes Wasser gestellt (Wasserhöhe ca. 1 cm). Das Substrat wird vor und nach der Behandlung mit Wasser getrocknet und gewogen. Ein ungefülltes

Slide-Ring Gel nimmt dabei 1.4 mg Wasser auf, ein gefülltes System jedoch nur die Hälfte (0.7 mg, s. Tabelle 37). Beim ungefüllten System hat sich sogar etwas Lack vom Substrat gelöst (s. Abbildung 84, linkes Bild, unten links). Das Wasser hat bei beiden Beschichtungen etwas die Lackschicht unterwandert. Beim ungefüllten Material ist die Unterwanderung deutlicher an den trüb werdenden Rändern zu sehen. Es scheint, dass sich das freie, nicht vernetzte CD auswaschen lässt und dies eine schlechtere Haftung auf dem Untergrund bewirkt. Beide Beschichtungen konnten wieder im Ofen vollständig von dem weißen Schleier, der auf den Bildern in Abbildung 84 zu sehen ist, befreit werden. Der Schleier kann in Wasser gequollenes Slide-Ring Material (eine Art Hydrogel) sein, was nach 120 °C im Ofen wieder entfernt werden kann. Ein vernetztes umgefälltes Polyrotaxan ist zudem weicher (HM = 108 MPa). Mit Nanopartikel erreicht es eine Härte von 229 MPa.

Tabelle 37: Slide-Ring Gel gefüllt und nicht gefüllt 1 h in Wasser gelagert, PR_20*, Vernetzer Desmodur N3900, OH:NCO 3:1

	MIBK-ST	Schichtdicke	HM	Wasseraufnahme
	[wt.%]	[µm]	[MPa]	[mg]
PR_Schicht21	0	53	108±36	14
PR_Schicht22	5	23	229±27	7

In Tabelle 38 ist das Slide-Ring Gel-Netzwerk mit dem Vernetzer Desmodur® N3900 mit einem umgefällten und nicht umgefällten Polyrotaxan aufgelistet. Es scheint, dass das freie RAMEB die Hartkomponente in dem Slide-Ring Gel ist. Nicht umgefälltes Polyrotaxan (**PR_Schicht23**) als Schicht hat eine HM von 270 MPa. Der Gesamt RAMEB Gehalt beträgt 12 wt.%. Umgefälltes vernetztes Polyrotaxan mit ca. 3 wt. % freiem RAMEB zeigt eine HM von nur noch 154 MPa (**PR_13***). Wenn ein ternäres Rotaxan mit größeren Mengen an Vernetzer versetzt wird (**PR_Schicht21**) werden noch weichere Schichten von 108 MPa erhalten, auch wenn der Gesamt RAMEB Gehalt mit 8 wt.% die Schichthärte nochmals erhöhen sollte. Je mehr Vernetzer zum umgefällten Polyrotaxan gegeben wird, desto geringer wird die Härte. Das Slide-Ring Material ist dann zu hoch vernetzt. Zudem kann auch nicht vernetztes Isocyanat vorliegen, da nicht alle OH-Gruppen am CD aufgrund des geknüllten Polyrotaxans erreicht werden können. Aus diesem Grund wurde das Desmodur® N3900 System im Verhältnis OH:NCO 3:1 mit einem umgefällten ternären System umgesetzt.

Tabelle 38: Vergleich umgefälltes System mit nicht umgefälltem System, (ungefülltes) Slide-Ring Gel mit Vernetzer Desmodur® N3900, $t_{\text{Aushärtung}}$ 3 h, 120 °C

Bezeichnung	Rotaxan	CD _{ges} [wt.%]	OH [mmol/g]	OH:NCO	HM 25 mN [MPa]
PR_Schicht23	PR_18	12.0	0.83	3:1	270±21
PR_Schicht24	PR_13*	4.2	0.27	3:1	154±4
PR_Schicht21	PR_20*	8.1	0.37	2:1	108±36

Um den Zusammenhang zwischen den Modifikationen auf dem Nanopartikel und dem Vernetzer zu untersuchen wurden Nanokomposite mit funktionalisierten (in Nanopartikel Modifizierung, s. 90 nachzulesen) und nicht funktionalisierten Partikeln hergestellt. Der Vernetzer Desmodur® N3900 wurde mit umgefälltem Polyrotaxan (**PR_19***), mit unmodifizierten Silika-Nanopartikel und mit den funktionalisierten **GPTES-NP1** versetzt und die Mikrohärten dieser Systeme bestimmt und miteinander verglichen (s. Abbildung 85). Mit funktionalisierten Partikeln sind sogar harte Schichten ohne Vernetzer möglich (HM = 306 MPa, nicht im Diagramm zu sehen). Vernetzt ist das System mit funktionalisierten Nanopartikeln nochmals härter (über 450 MPa), so dass der Isocyanatvernetzer zur Bildung eines stabilen Slide-Ring Gel-Netzwerkes benötigt wird. Unfunktionalisiert sind alle Nanokomposite weicher als die funktionalisierten Partikelsysteme. Die Epoxid-Gruppe des GPTES greift somit in die Vernetzung ein und macht das System härter. Es scheint zusätzlich noch im Gegensatz zu ungefüllten Slide-Ring Gelen, dass freies RAMEB in gefüllten Slide-Ring Gelen als Weichmacher (Härte nimmt ab) fungieren.

In **PR_20*** sind mindestens 13 wt.% freies RAMEB enthalten. Es wird somit ein Netzwerk aus freiem und aufgefüdeltem RAMEB ausgebildet. Insgesamt wird das umgefällte System mit modifizierten Nanopartikel härter. Nicht umgefälltes System wird nicht weiter als Nanokomposit-Basis untersucht, damit nicht zu viel Konkurrenz für die Isocyanate da ist und die aufgefüdelten CD vernetzt werden. **PR_19*** hat auch eine größere Molmasse als **PR_20*** (72 kDa gegenüber 54 kDa). Höhere Molmassen im Polyrotaxan-System liefern ebenfalls härtere Schichten.

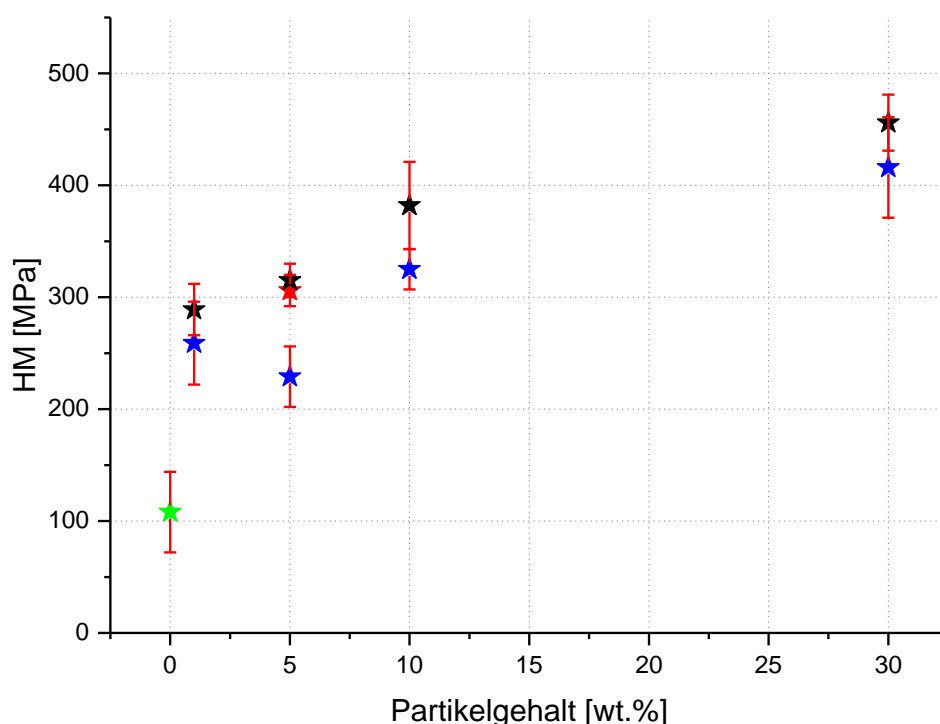


Abbildung 85: Vergleich Mikrohärten PR_19* (PR_20* bei 5 w% MIBK-ST) mit MIBK-ST und GPTES-NP2.

Im Idealfall folgt das Verstärken der Matrix der Mischungsregel, dabei müsste vollständige Adhäsion zwischen Nanopartikel und Matrix herrschen. Aber in Realität kann dies nicht gewährleistet werden, da der Partikel nicht immer vollständig von der Matrix umgeben wird und nicht immer kovalente Bindungen vorherrschen.

5.4.4. Herstellung der Slide-Ring Gel-Nanokompositen mit modifizierten Silika-Nanopartikel und dem Vernetzer Desmodur® N3900

Da das umgefällte Polyrotaxan **PR_19*** mit modifizierten Nanopartikel harte Schichten liefert, wurde ein Polyrotaxan gewählt, was in genügender Menge hergestellt wurde um mechanische Untersuchungen mit der Mikrohärte vergleichen zu können.

Über die Mikrohärte-Messung mit dem Indentor kann neben der Mikrohärte ein (Eindring-) E-Modul gemessen werden. Das elastische Modul ist ein Maß für die Steifigkeit eines Materials. Das E-Modul wird am Anfang einer Spannungs-Dehnungskurve gemessen, wo die Interaktion zwischen Matrix und Partikelphase keine große Rolle spielt.^[130] Deshalb wird ein Anstieg des E-Moduls auch beobachtet, wenn die Partikel nur schwach wechselwirkend in die Matrix eingebunden sind.^[140] Wegen der Mischungsregel sollte ein erhöhter Partikelgehalt das E-Modul erhöhen. Daneben zeigt auch ein geringerer E-Modul einen geringeren Vernetzungsgrad der Matrix an. Tabelle 39 zeigt die Zusammensetzung des **PR_13*** Nanokomposits. Der Vernetzer-Anteil ist bei höherem Partikelgehalt etwas geringer, um den Gesamtfeststoffgehalt bei allen Beschichtungen auf 20 wt. % zu lassen (von 1.9 wt.% auf 1.4 wt.%). Dies wurde durchgeführt, um ähnliche Viskositäten/Fließeigenschaften beim

Spin-Coating zu haben. Der Gehalt an Polyrotaxan sinkt ebenfalls von 97 % auf 74 %. Die Verhältnisse Partikel zu Polyrotaxan wurden dabei aber stets größer von 1 zu 34.

Tabelle 39: Lack-Herstellung aus PR_138*, GPTES-NP1 und Desmodur® N3900 (OH:NCO 3:1)

Polyrotaxan	Partikel	Vernetzer	Verhältnis
Anteil	Anteil	Anteil	Partikelanteil/ PR Anteil
97.0%	1.1%	1.9%	1
92.9%	5.3%	1.8%	6
88.3%	10.1%	1.7%	11
80.2%	18.3%	1.5%	23
73.5%	25.1%	1.4%	34

Wenn ein anderes Polyrotaxan als **PR_19*** (in diesem Fall **PR_13***) verwendet wird, verändert sich die Mikrohärtigkeit wieder, auch bei gleichbleibenden Vernetzerverhältnissen. Der RAMEB-Gehalt und auch die Molmasse haben einen Einfluss auf die Mikrohärtigkeiten. **PR_13*** (Molmasse 57 kDa 1.6 w% aufgefädelt CD, **PR_19*** 72 kDa) hat eine geringere Molmasse und zeigt vermutlich deshalb auch eine geringere Martenshärte (**PR_19*** vernetzt 202 MPa, **PR_13*** vernetzt 156 MPa, beide 3:1 OH:NCO).

In Abbildung 86 sind die Mikrohärtigkeit und der reduzierte E-Modul des Polyrotaxan-Nanokomposit-Systems aufgeführt.

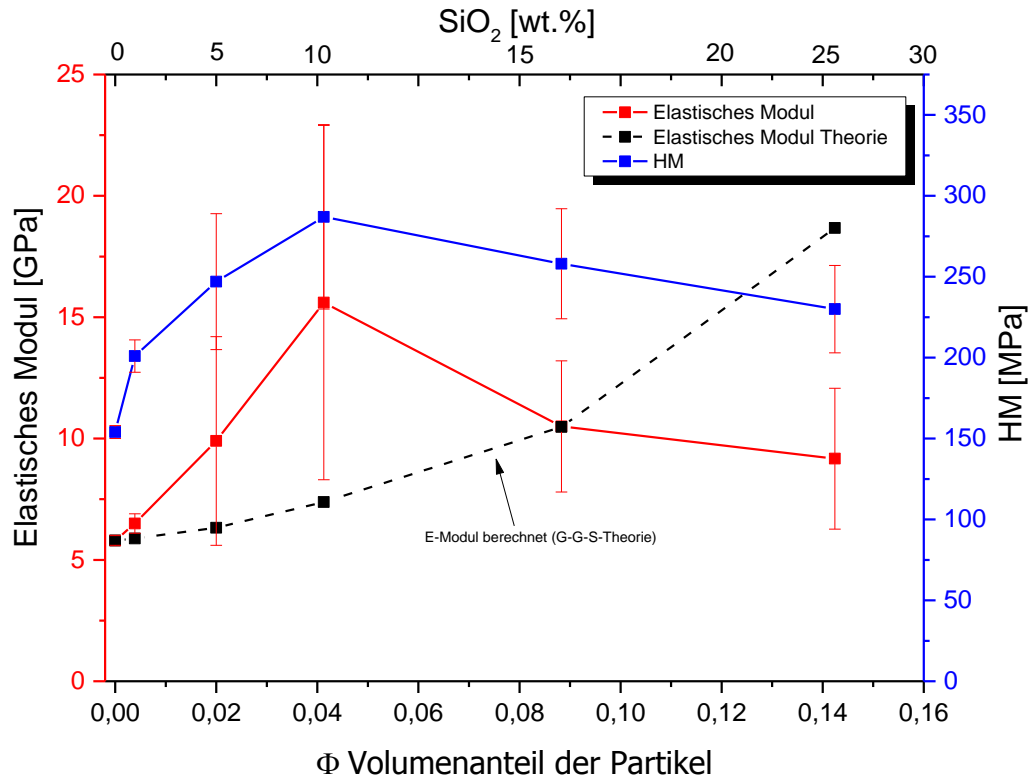


Abbildung 86: Vergleich Mikrohärten und Eindringmodul PR_13* MIBK-ST/GPTES-NP1, (HM: Hin- und Rückkraft 15 mN je 20 s, Kriechen C = 5 s).

Tabelle 40: Mikrohärtigkeit des ternären PR_13* mit modifizierten Partikeln

System	SiO ₂ / Gew.-%	HM / MPa	E _{red} / GPa	E _{red} Theorie/ GPa	HU _{pl} / MPa
PR_Schicht24	0	154 ± 4	5.8 ± 0.2	5.8	178 ± 6
PR_Schicht25	1.1	201 ± 10	6.5 ± 0.4	5.9	260 ± 18
PR_Schicht26	5.3	246 ± 42	9.9 ± 4.3	6.3	304 ± 47
PR_Schicht27	10.1	287 ± 57	15.6 ± 7.3	7.4	316 ± 39
PR_Schicht28	18.3	258 ± 34	10.5 ± 2.7	10.5	306 ± 26
PR_Schicht29	25.1	230 ± 27	9.17 ± 2.9	18.7	273 ± 19

Eindringtiefe: ca. 1 μm , HM: Martenshärte, E_{red}: reduzierter E-Modul, HU_{pl}: plastische Härte (= Widerstand gegen plastische Verformung), Schichtdicke ca. 10 - 15 μm

Wenn das ternäre Polyrotan somit eine geringere Molmasse hat, werden geringere Härten erreicht. Dennoch sind die Härte und E-Module mit traditionellen Lackbeschichtungen vergleichbar.^[130]

Becker-Willinger beschreibt ein PU-System, das mit Silika-Partikeln verstärkt wurde. Die Härten eines Polyrotaxan-PU Netzwerks mit 154 MPa ist mit diesem Isocyanat-Polyacryl-Netzwerk mit 150 MPa vergleichbar. Die Härte der von *Becker-Willinger* hergestellten Schicht ist ebenfalls bei 10 wt.% Füllung bei 320 MPa. In Abbildung 86 steigt die HM von 150 MPa auf ein Maximum bei einem Partikelgehalt von 10 wt.% auf 287 MPa. Die PU-PRx-Matrix wird verstärkt, jedoch nicht linear. Die Matrix wird zu überladen mit den Partikeln und das Verhältnis Polymermatrix zu Partikeln passt nicht mehr. Die Nullprobe ist eine Schicht aus vernetztem Polyrotaxan auf Edelstahl. Sie erreicht eine HM von 154 MPa und eine plastische Härte von 178 MPa (s. Abbildung 86 und Tabelle 40). Durch Zugabe von 10 % GPTES-NP1 steigt auch die Härte des Systems auf 287 MPa an.

Generell folgt der elastastische Modul der Mischungsregel. Dabei wird das Verhalten des Nanokomposits von dem elastischen Modul der Matrix und dem elastischen Modul der Partikel beeinflusst; jeder Partikel wird dabei mit dem Volumenanteil gewichtet.^[130] Guth-Gold-Smallwood postulierten dafür eine Formel, wobei sich das elastische Modul-Verhalten in Kompositen wie ein viskoses Material in einer flüssigen Dispersion verhält und wird deshalb als oberes Limit angesehen. Mit folgender Formel 17 kann der E-Modul der Komposite E_c berechnet werden:

$$\text{Formel 17: } E_c = E_m \left(1 + (1 + A) \frac{\phi}{\phi_{\max}} + 14.1 \phi^2 \right)$$

E_m elast. Modul der Matrix = 5,8 GPa

ϕ Füller Menge (Volumenanteil), μ = Poissonzahl, ϕ_{\max} maximale Füllmenge (Volumenanteil), Mittelwert $h_{cp}/c_{cp} = 0.63$, $A = \frac{7-5\mu}{8-10\mu} = \text{Konstante} = 1.21$

Im Fall des Polyrotaxan-Nanokomposit-System wird eine Poissonzahl von $\mu = 0.375$ angenommen (Mittelwert von μ von „Polymer Clays“). Um den Volumenanteil zu bestimmen, wird eine Dichte für modifizierte Silika-Partikeln von 2.00 g/cm³ angenommen. Die Dichte der puren Polyrotaxane wird zu 0.906 g/ml angenommen (Annahme Dichte eines Isoprenpolymers). Ein vernetztes Polyrotaxan-PU-Netzwerk hat einen Wert von 5.8 GPa. Und ist vergleichbar mit einem kommerziell hergestellten PU-Netzwerk aus HDI (Diisocyanat, Desmodur® N3300) und einem Polyacrylat (Desmophen A 665 BA/X) von 4.8 GPa.^[130] *Araki* hat ein Slide-Ring-Bulk-Film aus einem Polyrotaxan aus CD und PEG hergestellt. Das daraus entstandene Slide-Ring Gel hat einen E-Modul von nur 9 MPa.^[37] Somit ist dieses neu entwickelte System deutlich härter.

Es kommt aber bereits ab 5 wt.% Füllung zu Abweichungen der Theorie nach Guth-Gold-Smallwood. Zunächst ist das E-Modul größer als der theoretische Wert. Dies kann daran liegen, dass es für das komplexe Rotaxan-System keine passende Poissonzahl vorliegt. Die Dichte der modifizierten Partikel kann auch nur genähert werden. Werden geringe Menge an Partikeln in das Polyrotaxan-System eingearbeitet, stimmen Theorie und Praxis überein, es kommt zu einer Verbindung zwischen Partikeln und Matrix. Je mehr Partikel in die Matrix eingearbeitet werden umso eher kommt es zur Überladung der Matrix. Die Partikel liegen agglomeriert vor; es kommt somit zu einer Veränderung der Vernetzung der Matrix. Zudem ist weniger Polyrotaxan im Nanokomposit, desto mehr Partikel eingesetzt wurden um die 20 % Feststoffgehalt im Lack zu halten. Je weniger Polymermatrix vorhanden ist, desto weniger kommt es auch zur Partikelbenetzung und zur Möglichkeit in das Netzwerk eingebaut zu werden.

In Tabelle 40 sind Werte der plastischen Verformung (HU_{pl}) zu finden. Die Plastizität gibt eine Aussage darüber wie das System auf eine plastische Verformung reagiert. Generell liegt HU_{pl} höher als die Martenshärte HM , was dafür spricht, dass sich die Schicht noch elastisch verhält, obwohl die Härte zunimmt. Deshalb sind die Polyrotaxan-Nanokomposite-Schichten auch kratzresistent. Sichtbare Kratzer werden erst ab 30 - 40 g Kratzgewicht gesehen.

5.5. DMTA

Über Formkörper können mechanische Eigenschaften wie Speichermodule oder Glasübergänge untersucht werden. Biege- oder Zugtests sind erst mit Bulks möglich, als Schicht auf einem Glas- oder Metallsubstrat sind solche Biege- oder Zugmodule nicht messbar. Der Glasübergangspunkt ist entscheidend für eine Anwendung des Materials. Teilkristalline Thermoplasten werden ober- oder unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur (T_g) angewendet. Wenn die T_g unter der Einsatztemperatur liegt, sind sie relativ weich und werden spröde. Werden solche Thermoplaste mit Glasübergangstemperatur oberhalb der Einsatztemperatur verwendet, sind sie eher steife Materialien und erweichen oberhalb der Glastemperatur. Elastomere werden oberhalb ihrer T_g eingesetzt, also in ihrem gummielastischen Bereich. Unterhalb des T_g sind Elastomere sehr spröde Materialien.^[111] Generell heilen Elastomere in dem Bereich, wo hohe Mobilitäten der Ketten herrschen. Sie heilen automatisch in der Nähe ihres Gel-Punktes, also oberhalb ihres Glasübergangspunktes.^[141] Das Polyrotaxan-Lacksystem soll selbstheilende Eigenschaften haben, die oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) eintreten sollen.

Um herauszufinden, wo die Glastemperatur der Polyrotaxan-Nanokomposite liegt, werden DMTA/DSC- und Rheologie-Messungen durchgeführt. Bei der DMTA-Analyse wird an einer Probe eine sinusförmige oszillierende Kraft angelegt und sowohl die Amplitude als auch die Phasenverschiebung der Deformation des Materials gemessen. Neben der Glasübergangstemperatur T_g , dem Elastizitätsmodul E kann auch der Speicher- und Verlustmodul G' bzw. G'' des Werkstoffs bestimmt werden. Die T_g wird dabei als Maximum der Kurve des Verlustfaktors $\tan \delta$ abgelesen. $\tan \delta$ wird als Quotient aus dem Verlustmodul G'' und dem Speichermodul G' verstanden.

Da lediglich wenige Mengen an Rotaxan und dadurch wenige Mengen an fertigem Lack vorhanden waren, konnte anfänglich kein Probenkörper für eine DMTA-Messung hergestellt werden. Die Methode wird so angepasst, dass die hergestellte Schicht auch ohne Probenkörper untersucht werden kann (s. Abbildung 87).

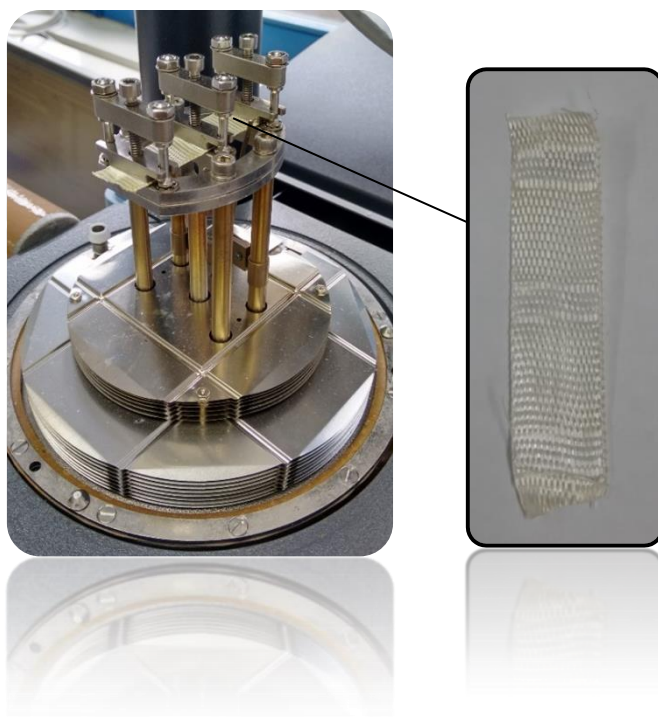


Abbildung 87: Aufbau der Messklemme mit einem beschichteten Glasgewebe; kreisförmiger Ausschnitt: Glasgewebe mit ausgehärteten Polyrotaxanlack nach der DMTA-Analyse.

Es wird ein mit BEBA_{Ab}-HMDI geblockter Polyrotaxanlack, ungefüllt und gefüllt mit MIBK-ST Silika-Nanopartikel zunächst auf ein Glasgewebe aufgetragen. Dieser wird 4 h bei 120 °C isotherm ausgehärtet. An dem ausgehärteten Lack wird im Anschluss eine DMTA-Messung durchgeführt. In Abbildung 88 ist das Dämpfungssignal $\tan \delta$ gegen die Temperatur aufgetragen. Bei ca. 30 °C ist die erste Glasumwandlung zu erkennen, was vermutlich vom Polymerrückgrat herrührt. Die zweite deutlich intensivere Glasumwandlung, liegt bei vernetztem ternären Polyrotaxan bei 91 °C (schwarze Kurve), bei vernetztem und gefüllten Polyrotaxan hingegen lediglich bei 64 °C (rote Kurve). Beide Kurven haben eine weitere Glasumwandlung T_g bei 110 °C (ungefüllt) und bei 94 °C (gefülltes System). Dieser kann ein Umwandlungspunkt der CDs sein. Zudem ist zu erkennen, dass die $\tan \delta$ Maxima nicht gleich groß sind. Der Lack wurde mittels Spritze aufgetragen und dadurch resultiert eine ungleichmäßige Schichtdicke. Aufgrund der ungleichen Schichtdicke sind die Maxima nicht absolut zu vergleichen. Deshalb sind Probenkörper mit gleichmäßiger Dicke von Vorteil um sie mechanisch untersuchen zu können.

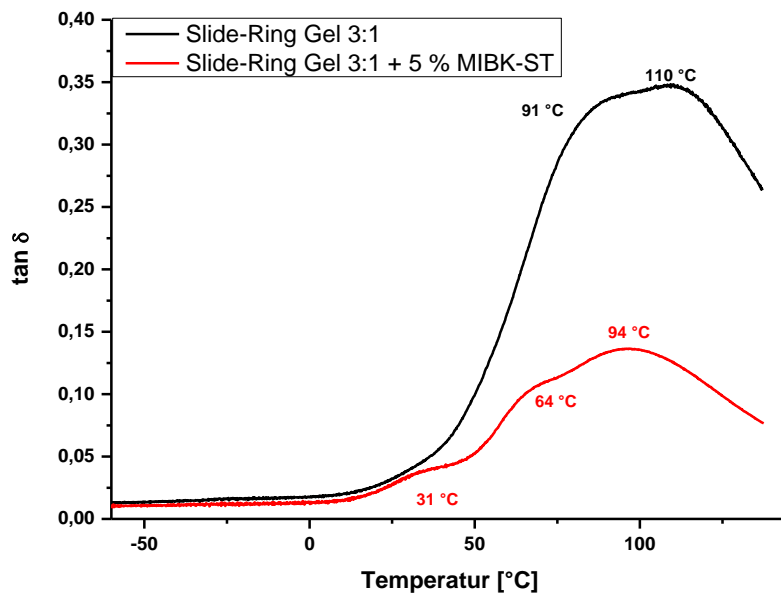


Abbildung 88: DMTA-Analyse: Vernetztes Polyrotaxan (PR_Schicht30; Polyrotaxan: PR_16, BEBAb-HMDI, 3:1 (OH:NCO) und **gefülltes System** (PR_Schicht31; Polyrotaxan PR_16, BEBAb-HMDI, 3:1 (OH:NCO), MIBK-ST 5%) auf einem Glasgewebe, Amplitude: 20 µm, 3 °C/min, f = 1 Hz, -60 °C bis 140 °C).

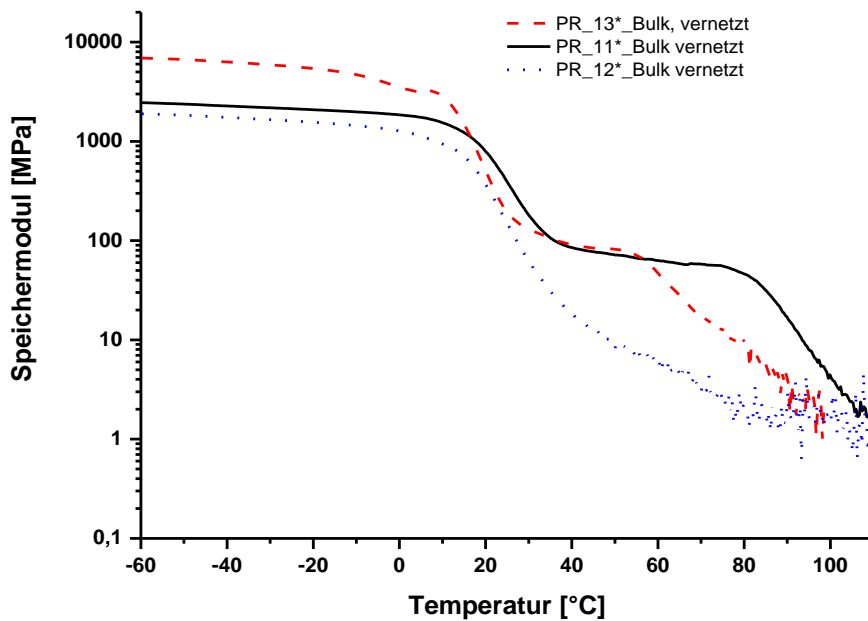


Abbildung 89: DMTA-Analyse: Speichermodul in Abhängigkeit der Temperatur, Amplitude 20 µm, f = 10 Hz, Biegemodus, singel cantilever, Slide-Ring Gels 3:1 OH:NCO.

In Abbildung 89 sind die Speichermodule der drei ternären Probenkörper (PR_11*_Bulk, PR_12*_Bulk und PR_13*_Bulk) dargestellt, die den gleichen Feed, aber unterschiedliche

Equilibrierungszeit hatten. Durch die unterschiedliche Equilibrierungszeit kommt es zu ca. 30 kDa Unterschied in der Molmasse. Die Polyrotaxane **PR_11***, **PR_12*** und **PR_13*** haben eine Molmasse von ca. 54 kDa und ca. 23 kDa und 21 kDa. Die unterschiedliche Molmasse beeinflusst den Speichermodul. Je größer die Molmasse, desto größer ist der Speichermodul bei -60 °C. Von -60 °C bis ca. 10 °C ist ein Plateau zu erkennen. Danach fällt das Speichermodul (10 – 30 °C). Der gummielastische Bereich ist im Temperaturbereich von ca. 10 – 30 °C zu erkennen. Bei Probe **PR_12*_Bulk** ist dieser nicht genau zu erkennen, da sich kein Plateau in der Messkurve ausbildet. In diesem Bereich wechselt das Polyrotaxan-Slide Ring Gel von einem glasartigen, festen Zustand in einen gummiartigen Zustand. Es werden die Brown'schen Bewegungen der Polymerkette beobachtet. Bei höheren Temperaturen wird die Bewegung der Ringe ersichtlich (Sliding-Elastizität, s. Abbildung 90).^[142] Bei Probe **PR_11*_Bulk** und **PR_13*_Bulk** ist ab ca. 80 °C ein zweiter Bereich zu erkennen. Dieser war bei dem vernetzten Slide-Ring Gel mit **PR_12*_Bulk** nicht zu erkennen. Dieses Polyrotaxan hatte die kleinste Molmasse von 21 kDa und deshalb einen zu kleinen Bereich, wo die Ringe hin und her rutschen können. Die Polymerkette ist nicht lang genug.

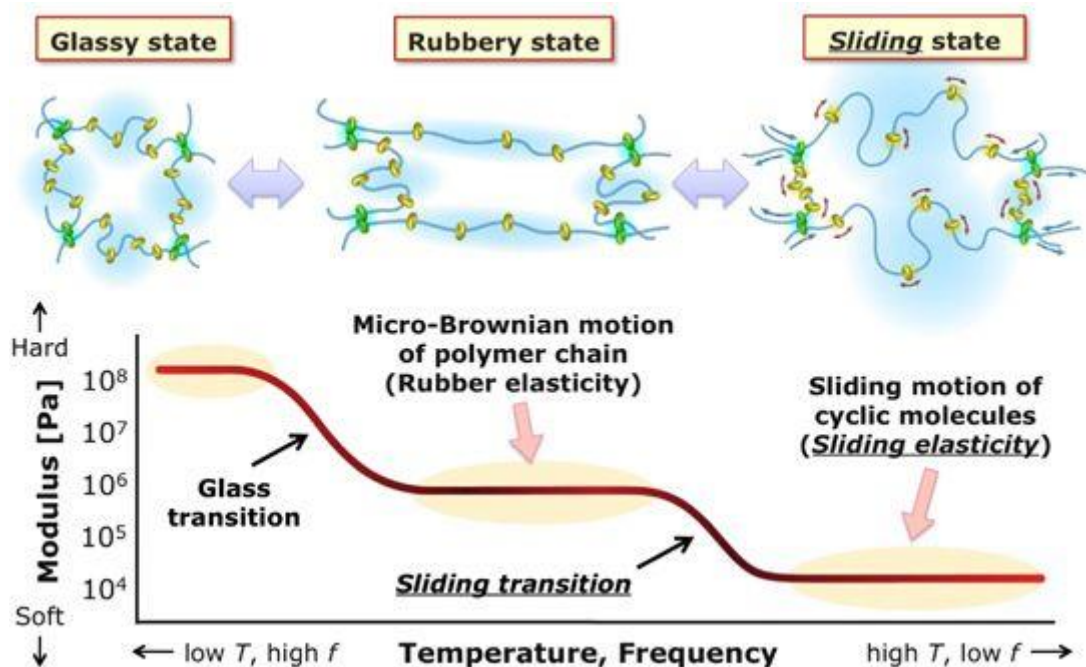


Abbildung 90: Mechanische Dynamik der SRG-Materialien. Speichermodul in Abhängigkeit von Temperatur/Frequenz.^[142] Reprinted by permission from Springer/Nature, Novel entropic elasticity of polymeric materials: why is slide-ring gel so soft?, Kohzo Ito, ©2011

In Abbildung 91 sind die Glasübergänge des **PR_13*** Bulksystems mit 1, 5, 10, 18 und 25 wt. % GPTES-NP1 zu finden.

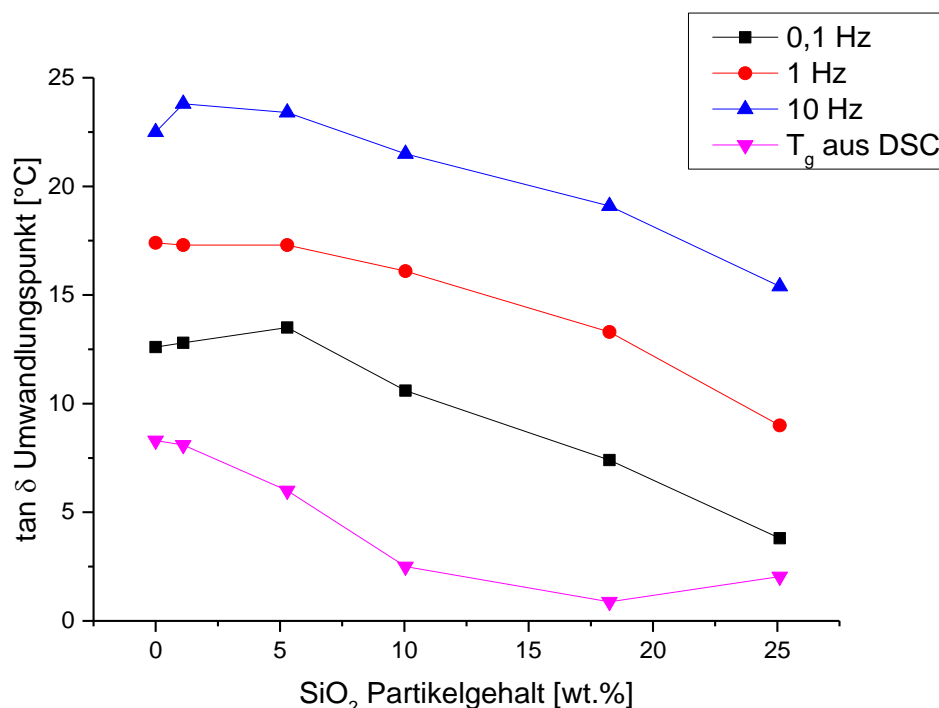


Abbildung 91: Vergleich der Umwandlungspunkte der Bulksysteme, über DSC und DMTA bestimmt.

Es ist zu erkennen, dass die Glasübergänge in der DMTA-Messung frequenzabhängig sind (s. Abbildung 91). Je höher die Frequenz ist, desto höhere Glasübergangstemperaturen des **PR_13***-Systems sind zu erkennen. Durch diese Frequenzabhängigkeit der Module liegt eher ein physikalisches Netzwerk vor. Die Nanopartikel sind weniger kovalent in das Netzwerk eingebunden. *Kato* beschreibt ein mit Silika-Nanopartikeln verstärktes Nanokomposit, welches unabhängig von der Frequenz gleichbleibende Module aufweist.^[117] Das neu entwickelte Polyrotaxan-System geht somit auf äußeren Stress ein und das vorwiegend auf physikalische Bindungen beruhende Netzwerk wird zerstört. Die Frequenzabhängigkeit kann interessant für Anwendungen im Soundbereich sein.^[36]

Je größer der Gehalt an Partikelfüllung ist, desto geringer ist der $\tan \delta$. Das spricht für ein engeres Netzwerk, es liegen keine losen / unvernnetzten Polymerketten mehr vor („dangling endings“).^[117] Die Bewegung der Ringe sind eingeschränkt. Dass die Ringe mit zunehmender Füllung eingeschränkter in ihrer Bewegung werden, wird auch im Speichermodule deutlich (s. Abbildung 92). Der Glasübergangspunkt aus der DMTA-Analyse ist nicht gleich dem der DSC-Messung. Der T_g der kleinsten Frequenz aus der DMTA-Analyse (0.1 Hz) ist der Messung der Glasübergänge der DSC am ähnlichsten (kleinster Stress auf die Probe). Sie unterscheiden sich um ca. 5 °C. Glasübergangsbestimmungen aus der DMTA-Analyse sind etwas ungenauer als die Bestimmung mittels DSC. In der DMTA ist eine Probendicke von 1 mm gegeben, die DSC braucht keine bestimmte Dicke und es wird generell deutlich weniger Probenmasse benötigt. Die Wärmeübertragung in der DMTA ist geringer, da es einen größeren Proben- und Messraum gibt. In der DSC ist aufgrund des Alu-Tiegels die Wärmeübertragung effektiver. Somit ist eine Schwankung in den Glasübergängen bei den beiden Methoden gegeben.

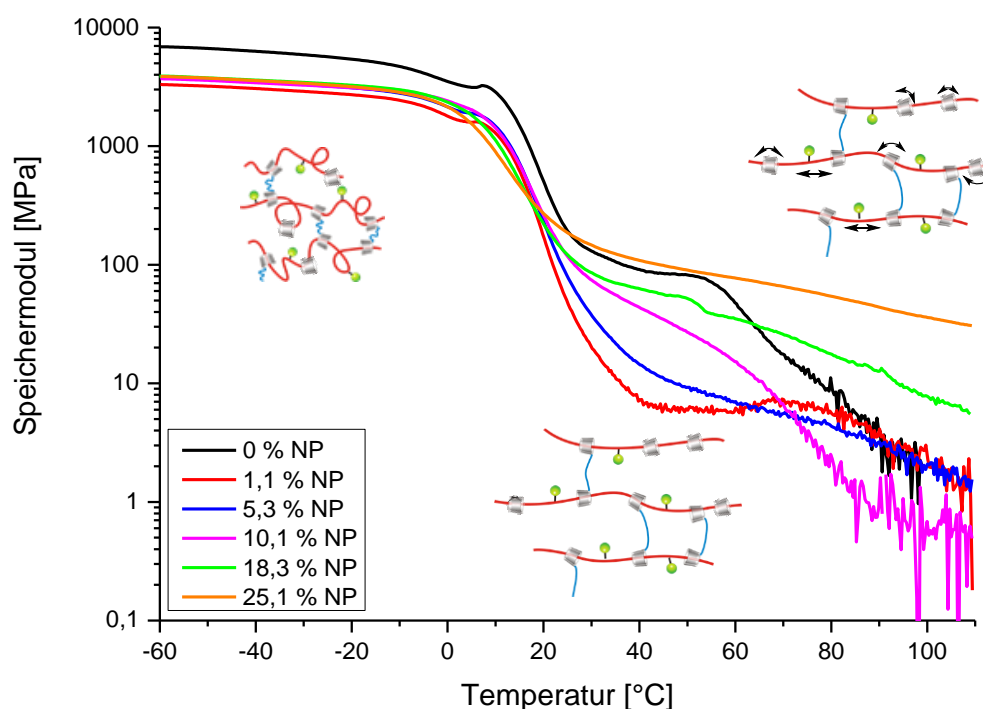


Abbildung 92: DMTA-Analyse: Speichermodule in Abhängigkeit der Temperatur, Ampl. 20 μm , $f = 10 \text{ Hz}$, Biegemodus, singel cantilever, SRG NC.

In Abbildung 92 sind die Speichermodule der vernetzten Polyrotaxanprobenkörper mit 0, 1, 5, 10, 18 und 25 wt.% modifizierten GPTES-NP1 zu finden. Es ist zu sehen, dass die Speichermodule der Nanokomposite bei ca. 4 GPa starten. Ein ungefülltes Slide-Ring Gel hat einen Speichermodul von ca. 7 GPa. Die Partikel lassen also die Matrix bei niedriger Temperatur von Anfang an weicher werden. Nach Erhöhung der Temperatur wird das System immer weicher, deshalb sind die Messwerte ab 80 °C bei niedrigerem Füllgrad „verrauscht“. Die Bulkproben werden sehr weich, so dass die Probe nicht mehr optimal in der Single Cantilever in der DMTA eingeklemmt war. Bei allen ist der erste Glasübergang bei ca. 20 °C zu erkennen. Im Bereich 20 – 60 °C sind Unterschiede im Speichermodul zu erkennen. Es ist auch zu erkennen, dass je höher der Partikelgehalt ist, desto weniger ist das dritte Plateau bei ca. 80 °C zu erkennen.

Wenn nun Partikel in die Slide-Ring Gelmatrix eingebracht werden, werden die Ringe immobilisiert, es kommt zu engeren Netzwerken. Dadurch sind die Ringe in ihrer Fähigkeit auf dem Rückgrat zu rutschen stark eingeschränkt. In Abbildung 92 ist genau diese Aussage zu beobachten. Der Sliding-Bereich des ternären Systems ist bei einem ungefüllten Slide-Ring Gel ab ca. 60 °C zu beobachten. Wenn lediglich 0 wt.%, 1 wt.% oder 10 wt.% Nanoapartikel in das vernetzte Polyrotaxan eingebracht werden, ist der zweite Übergangspunkt (Sliding Temperatur T_s) bei ca. 70 °C bzw. 90 °C zu finden.

Bei dem vernetzten **PR_12*_Bulk** wurde auch beobachtet, dass kein Sliding-Bereich zu finden war, dies spricht für die Hypothese, wenn die Ringe keine Möglichkeit haben zu rutschen, wird eben diese T_{Sliding} nicht gefunden.

Bei höherem Partikelgehalt ist der Modul bei der Endtemperatur der Messung höher gelegen, was nochmal für eine größere Vernetzungsdichte spricht. Anstatt dass die Polymere relaxieren, kommt es zu einer heterogenen Verteilung der Ringdichte (s. Abbildung 90, „sliding motion“ Bereich, Ringverteilung wird ungleichmäßiger). Es kommt zu einem Entropieverlust. Der Entropieverlust durch die Deformation der Polymerachse führt zu einer heterogenen Verteilung der freien unvernetzten Ringe. Man beobachtet eine „Sliding“ Elastizität, wo die Polymerachse und die Ringe sich aktiv bewegen, was speziell bei Slide-Ring Gels zu finden ist.

Wenn Systeme vernetzt sind und die Ringe weniger immobilisiert sind, steigt das Speichermodul mit dem Partikelgehalt an.^[117] Klassisch vernetzte Polymere zeigen einen Glasübergang zwischen dem glas- und gummiartigen Zustand. Slide-Ring Gels haben diesen besonderen zweiten Übergang nach dem gummiartigen Zustand.^[142]

Tabelle 41: Vergleich der (dynamischen) E-Module von PR-NC, Basis sind Polyrotaxane

Backbone/CD/Füllung	Speichermodul G'
	Dyn. E-Modul [MPa] @30 °C
PEG, Adamantan/ α /30% SiO ₂	0.001* ^[117]
DMB, MA, Sty/RAMEB/25% GPTES-NP1	92* 146 [#]
DMB, MA, Sty/RAMEB/0%	130 [#]

*Zugmodus, [#] Biegemodus

Kato hat ein Nanokomposit aus einem silylierten PEG und aufgefädeltem α -CD mit Silika-Nanopartikel vernetzt. Er hat bei einem Zugversuch ein E-Modul von 0.001 MPa erreicht. Das ungefüllte Bulk aus **PR_13_Bulk*** erreicht dabei ein E-Modul von 92 MPa (30 °C, s. Tabelle 41). Um die E-Module mit *Kato* vergleichen zu können, werden Zugversuche mit den Polyrotaxan-Nanokomposit durchgeführt. Nur die höchstgefüllte Probe wurde nicht zu weich, so dass temperaturabhängig an dem Nanokomposit gezogen werden konnte (s. Abbildung 93). Es gibt auch selbstheilende Nanokomposite ohne Basis von Slide-Ring Gel-Materialien. *Williams* hat sogenannte „sticky nanoparticles“ hergestellt.^[115] Mit 50 wt.% Füllung wird ein E-Modul von 82 MPa (Speichermodul G' = 41 MPa, beides bei 25 °C) erreicht. Das ternäre Slide-Ring Gel hat trotzdem

einen größeren E-Modul mit 173 MPa (25 °C) und ist somit viel fester als das PEG-System. Das vernetzte Polyrotaxan **PR_13*** ist somit ein deutlich härteres System. *Kato* immobilisiert die Ringe zu sehr durch seine Partikel und es resultieren kleine Speichermodule von 0.001 GPa.^[117] Das verstärkte neu entwickelte Slide-Ring-Material zeigt zudem im Zugmodus einen weiteren Glasübergangspunkt bei 78 °C. Im Biegemodus war dieser Umwandlungspunkt nicht zu erkennen (s. Abbildung 93). Zugmodus bei der DMTA bedeutet, die Probe wird oszillierenden mit in diesem Fall 1 Hz Frequenz gezogen wurde.

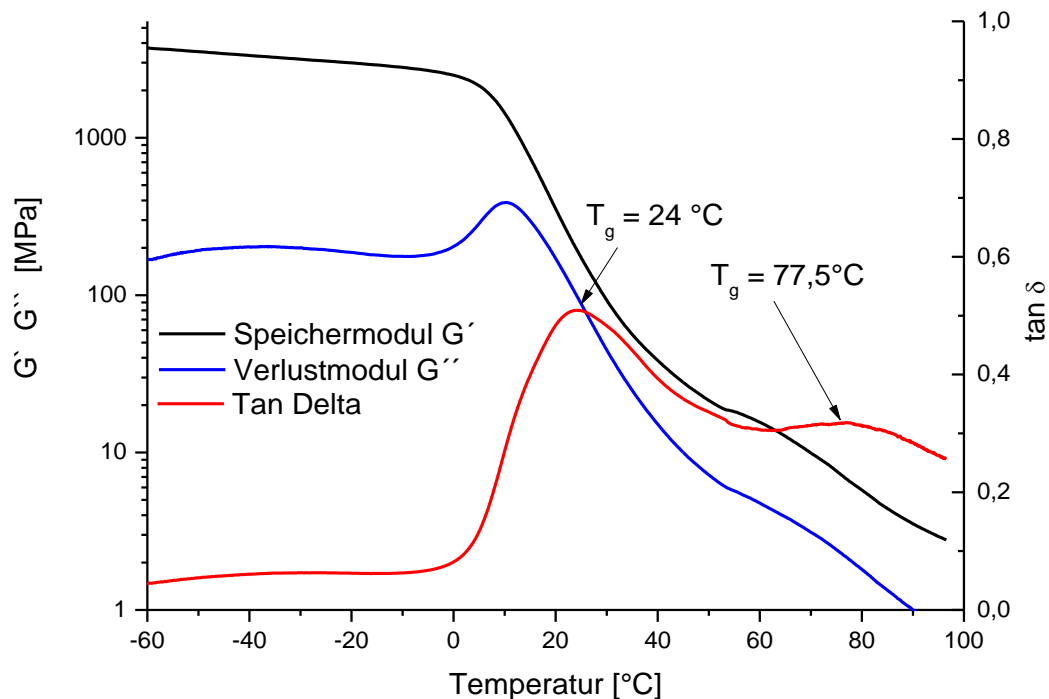


Abbildung 93: Zugversuch der hochgefüllten Probe PR_13*_Bulk 25 wt.%, -100 bis 100 °C , Frequenz = 1 Hz, 5 μm Amplitude, Zugmodus, Single-Cantilever.

Die höher gelegene T_g ist bei purem Polyrotaxan noch in der DSC sichtbar gewesen (bei 89 °C, **PR_1***, s. Spektrenanhang S. 157). Somit scheint der zweite Übergangspunkt je nach analytischer Methode messbar zu sein. Der zweite Übergangspunkt der Ringe ist meist nicht so deutlich wie der gummielastische Bereich des Backbones, da nur ca. 3 - 4 wt. % aufgefädelte Ringe vorliegen.

Der Sliding-Bereich ist bei hoch gefüllten Polyrotaxan-Nanokompositen im Biegemodus nicht mehr messbar. Dafür sind die Bulk-Proben bei höherer Temperatur fester und können im Zugmodus untersucht werden. Den zweiten Umwandlungspunkt bei ca. 80 °C ist nur im Zugmodus oder purem Polyrotaxan in der DSC ersichtlich. Bei weniger gefüllten Nanokomposit ist der zweite Maximumwert des $\tan \delta$ im Biegemodus nicht messbar gewesen, die Proben werden auch sehr weich im Sliding Bereich (über 80 °C). Die Selbstheilung kann somit bei 80, 90 und 100 °C durchgeführt werden, da in diesem Temperaturbereich der Sliding-Bereich messbar ist.

5.6. Rheologie

Um zu untersuchen welche Art an Selbstheilungen bei einem aus **PR_13*_Bulk** hergestellten Slide-Ring Gel-Netzwerk vorliegt, werden die Bulk-Proben (**PR_13*_Bulk0%**, **PR_13*_Bulk1%**, **PR_13*_Bulk5%**) in einer Platte/Platte Messanordnung im Rheometer untersucht (Speicher-/Verlustmodul gegen die Temperatur, s. Abbildung 94).

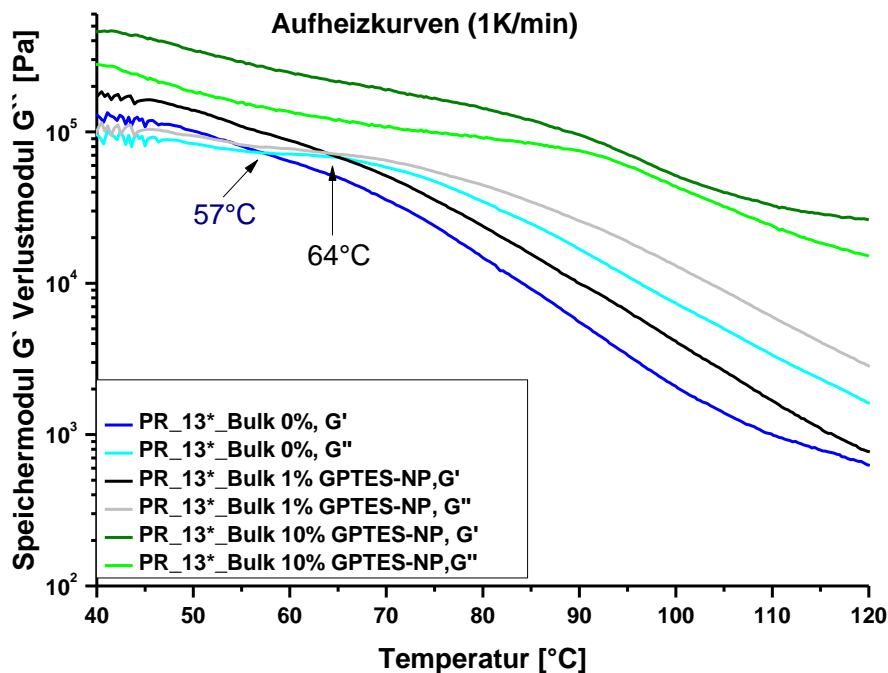


Abbildung 94: Speicher- und Verlustmodul gegen die Temperatur des ungefüllten SRG, mit 1 wt.% und 5 wt.% GPTES-NP1, Ausschnitt der Messkurve.

Im Falle des ungefüllten Slide-Ring-Materials ist das Speichermodul G' größer als das Verlustmodul G'' (**PR_13*_Bulk 0 %**). Bei 57 °C kreuzen sich die Kurven von Speicher- und Verlustmodul, es kommt zur Phasenumwandlung. Das Material schmilzt, wird weicher und es kommt zu einem viskosen, eher „flüssigen“ Verhalten. Wenn nun 1 wt.% Partikel zugesetzt werden, verschiebt sich dieser Phasenumwandlungspunkt zu 64 °C. Ab dieser Temperatur schmilzt das Slide-Ring-Nanokomposit. Wenn nun bis zu 5 wt.% Partikel in das Slide-Ring Gel-Netzwerk eingebracht werden, ist das Speichermodul G' von 40 - 120 °C immer größer als das Verlustmodul G'' . Das bedeutet, dass das System aufgrund seiner größeren Quervernetzung nicht mehr schmilzt. Es wird somit ein gummelastisches bzw. kein flüssiges Verhalten beobachtet, was eher für die von *Noda* postulierte Art zu heilen spricht.^[36] Die Ketten verschieben sich und es kommt zu einer heterogenen Verteilung der Ringe (s. Abbildung 95). Aufgrund der Rückstellkraft der Ringe und des Entropiegewinns, wird das System wieder rückgebildet.

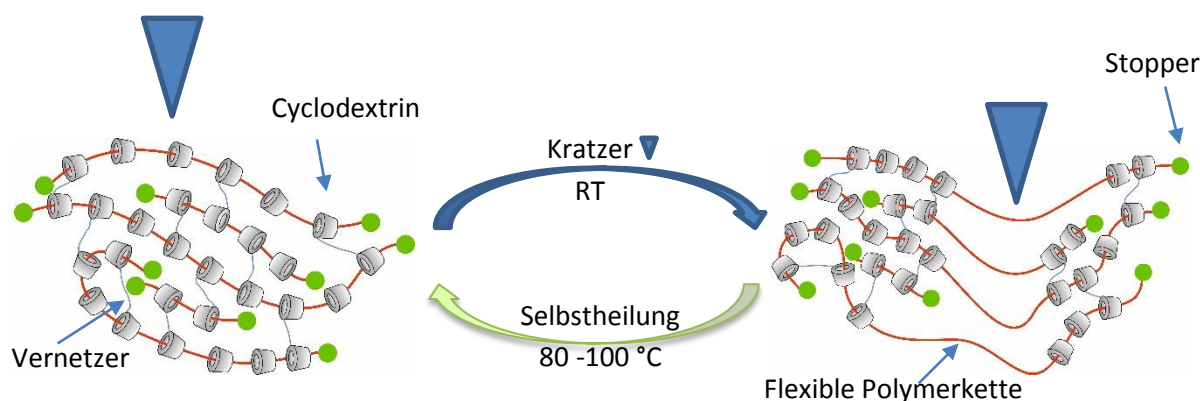


Abbildung 95: Schema der Selbstheilung. Slide-Ring Gele heilen aufgrund der Rückstellkraft der Ringe auf dem Backbone (rot), der Kratzer ist als blaues Dreieck dargestellt, Vernetzer als blaue Striche, Stoppergruppen in grün.

Ohne Partikel liegt somit ein „Schmelz-Heilen“ vor. Mit Partikeln eher ein viskoelastisches Heilen.

5.7. Thermisch induzierte Selbstheilung

Zur Untersuchung des Selbstheilungsvermögens von reversibel vernetzten Materialien werden diese mit einem Skalpell getrennt, zusammengedrückt und wieder erhitzt. Das Zusammendrücken hilft den Bindungen sich wieder zu finden.^[31,33] Bei Diels-Alder-Addukten werden mittels retro-Diels-Alder (bei z.B. 120 °C) und anschließender Vernetzung mittels Diels-Alder-Reaktion (70 °C, 20 h) wieder vollständig geheilt.^[31] Im Anschluss dazu werden optische Eigenschaften über Mikroskopieaufnahmen verglichen. Es werden von diesen Bulkmaterialien auch die mechanischen Eigenschaften bestimmt, die z.B. über Zugversuche durchgeführt und dadurch Selbstheilungsgrade bestimmt.^[116]

Wenn keine Bulkmaterialien vorliegen, sondern Schichtsysteme, können andere Methoden angewendet werden. Neben Mikroskopieaufnahmen kann z.B. über Korrosionsmessung nachgewiesen werden, ob die Schicht nochmals verschlossen ist. Das Substrat ist dabei die Arbeitselektrode und in einer Dreielektrodenschaltung wurden 3 V Spannung in einer Salzlösung vorgegeben. Der anschließende Strom wird gemessen und mit einer nicht gekratzten Probe verglichen.^[143]

Basierend auf den DMTA-Messungen wird die Selbstheilung für alle weiteren Versuche bei Temperaturen zwischen 80, 90 und 100 °C durchgeführt. Zur Überprüfung der Selbstheilung des Polyrotaxanlackes werden die mittels Spin-Coating beschichteten Proben mit einem definierten Gewicht gekratzt und in einen heißen Ofen gelegt. Im Anschluss wird visuell unter verschiedenen Blickwinkeln überprüft, ob diese Kratzer verschwunden sind. Die visuelle Untersuchung ist der schnellste Weg um einen ersten Überblick über das Selbstheilungsvermögen zu erfahren. Zur Untersuchung des Selbstheilungsverhaltens kann auch das Profilometer eingesetzt werden, jedoch zeigt sich, dass dieses zu unempfindlich ist, um die Selbstheilung quantifizieren zu können. Das

Profilometer zeigt keinen Unterschied zu der vermessenen ungekratzten Probe, obwohl mit bloßem Auge noch Kratzer zu sehen waren. Es könnte die Selbstheilung mittels AFM untersucht werden.

Neben der Mikroskopieaufnahme ist ein weiteres optisches Messverfahren die Messung des Haze-Wertes eines beschichteten Glassubstrats. Dieses Verfahren kann eher eine Quantifizierung der Selbstheilung liefern. Der Haze-Wert (Opazität, Trübung) ist ein Maß für die Trübung von transparenten Proben, z. B. Glas oder auch Kunststoffe. Der Wert beschreibt den Anteil des transmittierten Lichts, der von der durchstrahlten Probe nach vorne gestreut wird. Somit quantifiziert der Haze-Wert Materialfehler in der Oberfläche oder der Struktur, die die klare Durchsicht stören, wie z.B. Kratzer. Die Haze-Messungen werden an einem Haze-gard plus von BYK Gardner durchgeführt.

In Tabelle 42 sind die Haze-Messungen der spin-gecoateten Glassubstrate (alle mit einer Größe von 5x5 cm) zu finden. Die Haze-Messungen werden sowohl vor als auch nach dem Kratzen (Gewichte wie angegeben in Tabelle 42) durchgeführt. In Tabelle 42 sind ebenfalls die Werte eingetragen, um wie viel Prozent die Schicht wieder den ursprünglichen Haze-Wert erreicht hat (Haze-Reduktion [%]). Im Anschluss werden die Glassubstrate für 30 min, 60 min oder 23 h in einen bei 90 °C vorgeheizten Ofen gelegt um zu heilen. Die Temperatur von 90 °C wird gewählt, da mittels DMTA-Messungen eine α -Umwandlung bei ca. 90 °C ermittelt wurde (s. Abbildung 88). Als Nanopartikel wurden 5 wt. % MIBK-ST in die Schicht eindispersiert.

Die Prozentzahlen (Haze-Reduktion) sind nach folgender Formel 18 berechnet:

$$\text{Formel 18: Haze-Reduktion} = 1 - \frac{\text{Messwert} - \text{Wert(Vor Kratzen)}}{\text{Wert(Nach Kratzen)} - \text{Wert(Vor Kratzen)}} * 100 \%$$

Alle Schichten, die mit 10 g Kratzgewicht gekratzt wurden, hatten keine mit dem Auge ersichtlichen Kratzer (**PR_Schicht1** bis **PR_Schicht4**). Ein ungefülltes, vernetztes Slide-Ring Gel Netzwerk heilt bereits nach 30 min (**PR_Schicht1**). Ab 30 g Kratzgewicht ist jedoch Material abgeplatzt, die Schicht ist somit bei Raumtemperatur sehr spröde. Sobald Material abgetragen wurde, dauert die Heilung länger (bis zu 23 h) und das Material wird nicht vollständig geheilt (Haze-Reduktion: 58 %, s. **PR_Schicht1**). Silika-Partikel verstärken und die Widerstandsfähigkeit gegenüber Kratzern und verringern nicht die Härte der Schicht (**PR_Schicht2**; s. Tabelle 42). Wenn zudem länger ausgehärtet wird, wird die Schicht umso widerstandsfähiger (bis 70 g keine Abplatzung der Schicht, s. **PR_Schicht4**), aber das System heilt dadurch nicht mehr vollständig. Dass die Partikel nicht optimal in die Matrix passen zeigt bereits der Haze-Wert (H-Wert) der ungekratzten Probe (H ungefüllt = 0.34, H gefüllt ~ 1). Die Mikrohärte der Schicht wird bei längerer Aushärtezeit ebenfalls geringer (von 226 MPa auf 211 MPa).

Das gefüllte BEBA-System ist somit nicht vollständig selbstheilend, könnte aber als kratzfestere Schicht angewendet werden. Es wird neben dem BEBA-HMDI ein kommerziell erhältlicher blockierter Isocyanat-Vernetzer Desmodur® BL3370 getestet. In kommerziellen Vernetzern sind oftmals Verlaufsadditive und Hilfsstoffe enthalten, die die Transparenz der Schicht verbessern.

Tabelle 42: Haze-Messungen BEBAb-HMDI-System von Glassubstraten mit Rotaxanlacken, $T_{\text{Aushärtung}} = 120\text{ °C}$, Vernetzersystem BEBAb-HMDI OH:NCO 3:1, $T_{\text{Heilung}} = 90\text{ °C}$, Schichtdicke 20 μm , Polyrotaxan: PR_abt_170301

	PR_Schicht1 keine Partikel	PR_Schicht2 5 % MIBK-ST	PR_Schicht3 5 % MIBK-ST	PR_Schicht4 5 % MIBK-ST
$t_{\text{Aushärtung}}$ [h]	3 h	3 h	12 h	18 h
Kratzgewicht	20 g kleine Kratzer, ab 30 g Schicht abgeplatzt	ab 40 g Schicht abgeplatzt	ab 50 g Schicht abgeplatzt	Bis zu 70 g keine Abplatzungen
Mikrohärte [MPa]	225	226	159	211 [#]
Vor Kratzen Haze	0.34	1.08	0.82	1.43
Nach Kratzen Haze	3.03	3.16	3.27	3.06
30 min Haze Reduktion	28.6 %	68.3 %	15.1 %	41.1 %
23 h Haze Reduktion	58.0 %	84.1 %	26.9 %	42.3 %

Mikrohärte: $F = 25\text{ mN}$, $t = 20\text{ s}$, $C = 5\text{ s}$, $\# = 15\text{ mN/s}$; Kratzertiefe 2 - 3 μm , $\# =$ härtere Schicht als mit dem Vernetzer Desmodur® BL3370 ($\text{HM} = 148\text{ /mm}^2$), Polyrotaxan: **PR_16**.

Dass die Partikel nicht optimal in die Matrix eingebunden sind, zeigte bereits der Haze-Wert der ungekratzten, gefüllten Probe (ungefüllt $H = 0.52$, gefüllt $H = 1.65$). Wird das Desmodur® BL3370 Slide- Ring-System gefüllt, wird die Mikrohärte nicht merklich größer (von 146 MPa **PR_Schicht34** auf 148 MPa **PR_Schicht35**). Die Kratzer werden mit einer Messingbürste durchgeführt. Das Desmodur® BL3370 SRG-System zeigte auch nur wenig Selbstheilungseffekt (s. Tabelle 43). Nach ca. einer Stunde zeigte das gefüllte vernetzte System keine vollständige Heilung (Haze-Reduktion ca. 40 %). Die Haze-Reduktion wurde sogar noch weniger nach 17 h.

Tabelle 43: Haze-Messungen Desmodur® BL3370 System auf Glassubstraten mit Rotaxanlacken, $T_{\text{Aushärtung}} = 120\text{ °C}$, Vernetzersystem Desmodur® BL3370 OH:NCO 2:1, $T_{\text{Heilung}} = 80\text{ °C}$, Kratzer mittels Messingbürste

Schicht	PR_Schicht34	PR_Schicht35
	keine Partikel	5 % MIBK-ST
	PR_3	PR_7
$t_{\text{Aushärtung}}$ [h]	18 h	18 h
Mikrohärte [MPa]	146	148
Vor Kratzen Haze	0.52	1.65
Nach Kratzen Haze	0.95	4.41
1 h Haze Reduktion	44.2 %	40.2 %
16.5 h Haze Reduktion	/	27.5 %

Polyrotaxane: PR_3, PR_7

Mit dem Vernetzer Desmodur® N3900 wird ebenfalls ein Komposit bestehend aus einem Rotaxan (**PR_17**), 5 % MIBK-ST-Partikel, mit MPA als Lösungsmittel hergestellt und mit 30 g Kratzgewicht gekratzt (**PR_Schicht17**, Substrat Edelstahl). Die Selbstheilung bei 80 °C (Heizplatten Temperatur) ist bereits nach zwei Minuten abgeschlossen (s. Bild 5 in Abbildung 96, Bild 1 $t_{\text{Heilung}} = 0\text{ min}$ oben links, $t_{\text{Heilung}} = 2\text{ min}$ unten rechts Bild 5).

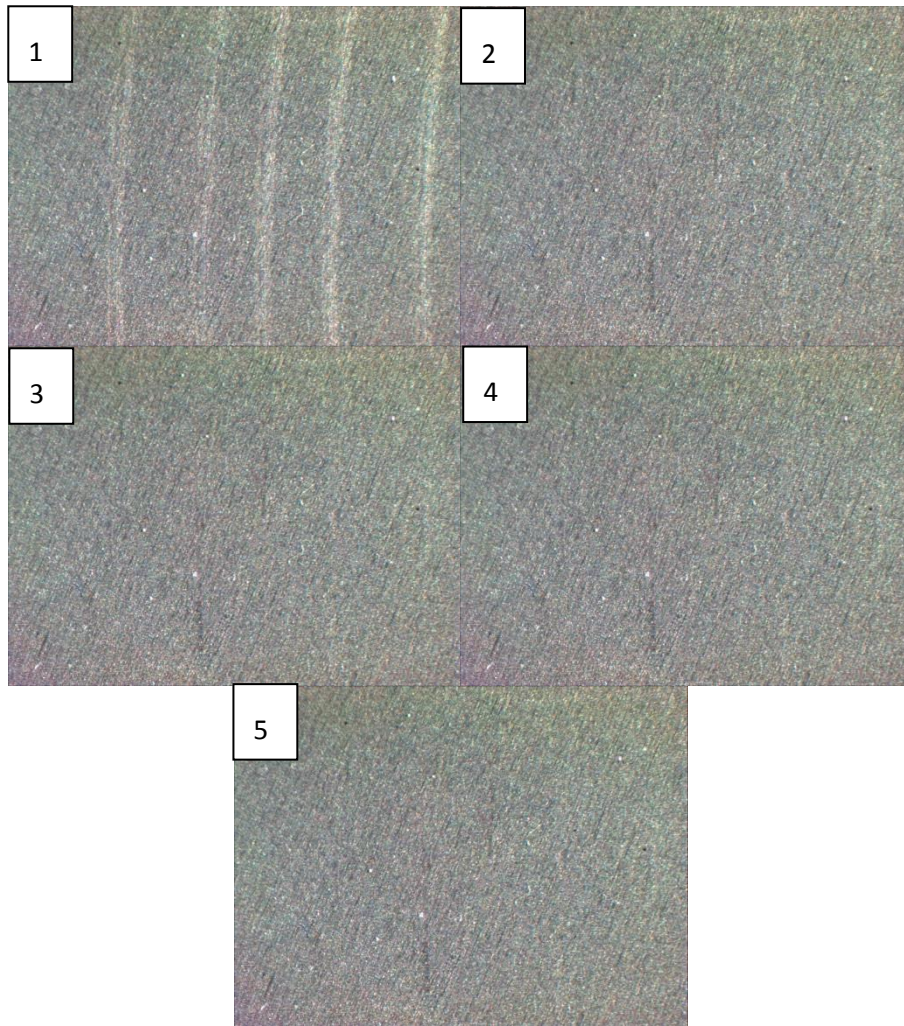


Abbildung 96: gefülltes Slide-Ring Gel System (PR_Schicht17, 5 wt. % Silicananopartikel, Desmodur® N3900, 3:1, OH:NCO, Polyrotaxan PR_17), $t_{\text{Heilung}} = 80\text{ °C}$ innerhalb von 2 min geheilt, Kratzer mit 30 g, Substrat: Edelstahl, Spin-Coating, Bild 1: Schicht nach Kratzern, nach 30 s wurde jeweils ein Bild aufgenommen, Bild 5: nach 2 min Heilungszeit).

Dieser Vernetzer scheint die Selbstheilung besser zu unterstützen als BEBAb-HMDI. Nach nur 2 min Heilungszeit bei 80 °C sind die Kratzer vollständig verschwunden. Die Schichten jedoch nicht mehr so widerstandsfähig als Polyrotaxanbeschichtungen, die mit dem Crosslinker BEBAb-HMDI vernetzt wurden (PR_Schicht17, 30 g Kratzgewicht keine Lackabplatzungen, ab 40 g Abplatzungen zu erkennen). Die Abplatzungen dieses Systems heilen aber vollständig aus. Die Abplatzungen bedeuten auch, dass dieser Lack keine gute Haftung auf Glas hat. Der Polyrotaxanlack soll jedoch nicht für Glassubstrate, sondern als Klarlack für Stahlsubstrate optimiert werden. Der Einfluss des RAMEB-Gehalts auf die Heilung ist in Tabelle 44 zu finden.

Tabelle 44: Vergleich umgefälltes System mit nicht umgefälltem System, (ungefälltes) Slide-Ring Gel mit Vernetzer Desmodur® N3900, $t_{\text{Aushärtung}}$ 3 h, 120 °C, Edelstahl Substrat

Bezeichnung	Rotaxan	CD _{ges} [wt.%]	OH [mmol/g]	OH:NCO	Heilung/ Kompatibilität
PR_Schicht23	PR_18	12.0	0.83	3:1	Kratzer mit bis zu 60g möglich, Heilung unvollständig
PR_Schicht24	PR_13*	4.2	0.27	3:1	40 g Kratzgewicht, innerhalb einer Minute System geheilt
PR_Schicht21	PR_20*	8.1	0.37	2:1	Kratzer bis 50 g ohne Abplatzen der Schicht, Heilung unvollständig

Je mehr der freie Anteil an freiem CD vorlag und je höher der Gesamtanteil an RAMEB im Polyrotaxan betrug, umso schlechter ging die Heilung von statten. Die Heilung mit vernetztem Polyrotaxan **PR_13*** mit 4.2 wt.% RAMEB-Gesamtgehalt heilt innerhalb einer Minute. Beschichtungen mit hohem RAMEB-Gesamtgehalt halten 60 g Kratzgewicht aus, ohne dass es zu Abplatzungen kommt. Die Haftung auf dem Edelstahls substrat ist somit gegeben. Je größer der RAMEB-Gesamtgehalt betrug (12 wt.%) umso kratzfester scheint die Schicht zu sein. Das CD könnte als Haftvermittler oder als „Slide-Ring Mobilitätsverhinderer“ gesehen werden.

5.7.1. Untersuchung der thermisch induzierten Heilung des Polyrotaxan-Nan Komposit mit dem Vernetzer Desmodur® N3900

Ein Indiz, wieso ein Polyrotaxan gute Selbstheilungsvermögen hätte, könnte die maximale Wegstrecke eines CDs sein, die das CD entlang dem Rückgrat rutschen kann. Um die maximale Slidelänge zu berechnen wird die Länge eines Monomers angenommen und berechnet (s. L, s. Schema 9). Über den Polymerisationsgrad (Multikomponentenanalyse) kann die maximale Kettenlänge ausgerechnet werden. Durch Multiplikation der Wiederholeinheit L mit dem entsprechenden Polymerisationsgrad bekommt man die Kettenlänge des Rotaxans. Da Styrol statistisch verteilt ist (blockartig), wird dieser Polymerisationsgrad nicht berücksichtigt (s. Abbildung 97). Es wird zudem angenommen, dass alle Stopper-Gruppen am Ende der Monomer-Einheiten DMB und MA sind.

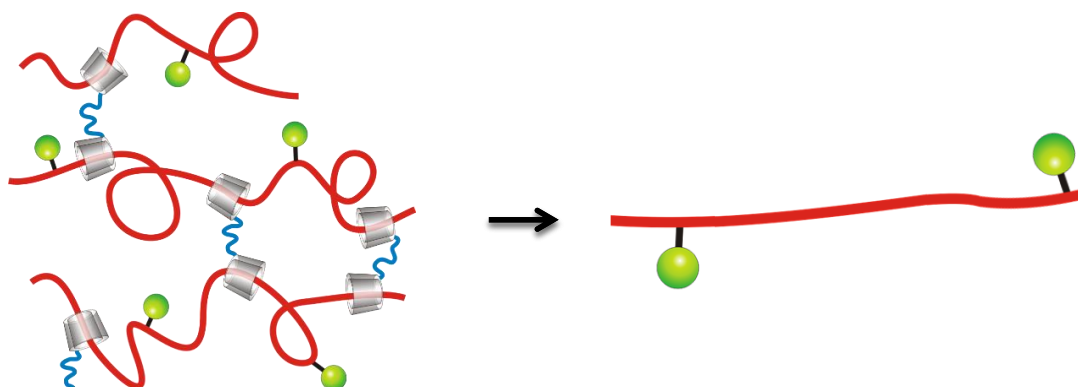
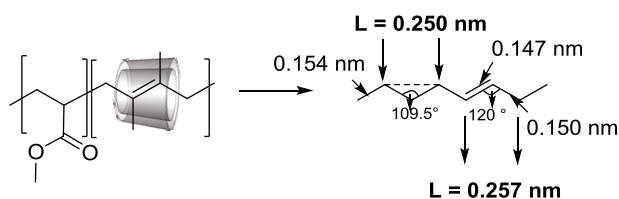


Abbildung 97: PU-Polyrotaxan-Netzwerk, links: SRG-Schema, rechts: vereinfachte Annahme zur Berechnung der Slide-Länge.



Schema 9: Berechnung der Länge einer Einheit aus MA und DMB (vereinfachte Darstellung).

Je nach Polymerisationsgrad ergibt sich die maximale Kettenlänge (s. Tabelle 45, ohne Berücksichtigung, wo sich die Stoppergruppen befinden). Für die Hälfte der Verbindungslinie (Länge MA, Länge DMB) L gilt nach folgender Formel 19:

Formel 19: $\frac{L}{2} = \sin\left(\frac{109.5^\circ}{2}\right) * (0.154 \text{ nm})$ oder $\sin\left(\frac{120^\circ}{2}\right) * \left(\frac{0.147 \text{ nm} + 0.150 \text{ nm}}{2}\right)$

Es wurde nur für die Polyrotaxane berechnet, die umgefällt und mittels Multikomponentenanalyse untersucht werden konnten. Das Polyrotaxan **PR_13*** hat mit $163 \mu\text{m}$ die längste mögliche Slidelänge. Deshalb ist die Selbstheilung sehr gut möglich, da das Netzwerk dadurch größere Maschen aufweist und eine lange Strecke für das Rutschen des CDs ermöglicht. Zudem kann aufgrund des grobmaschigen Netzwerks die ca. 27 nm großen modifizierten Nanopartikel besser Platz finden.

Tabelle 45: Übersicht der maximalen Slidelängen unter Annahme, dass Styrol blockartig am Ende polymerisiert ist

Maximale Kettenlänge [μm]	
Polyrotaxan	DMB, MA
Annahme mit Bindungswinkel	
PR_13*	163
PR_1*	129
PR_14*	120
PR_11*	71
PR_12*	58
PR_15*	57

$L \text{ MA} = 250 \text{ nm}$, $L \text{ DMB} = 257 \text{ nm}$

Die Slide-Ring Nanokomposite werden auf einem schwarz lackierten Blech aufgetragen. Die Proben werden mit einem Scratchtest-Gerät (Kratzgewicht 50 g) gekratzt. Kratztiefe liegt zwischen $0.8 - 1.2 \mu\text{m}$ (mit dem Profilometer gemessen). In Tabelle 46 sind die Selbstheilungszeiten bei 80 , 90 oder 100°C der Slide-Ring Nanokomposite zu finden. Auf einer Heizplatte und mit schräg einfallendem

Licht wird mit dem Auge das Selbstheilungsverhalten beobachtet, bis die Kratzer nicht mehr zu sehen sind.

Tabelle 46: Selbstheilungsverhalten der Slide-Ring Gel-Nanokomposite mit 0, 1, 5, 10, 18 und 25 wt.% Füllung bei 80, 90 oder 100 °C Heizplattentemperatur (Schichten: PR_Schicht24 (0 wt.% Partikel)-PR_Schicht29 (25 wt.% Partikel))

GPTES-NP1 [wt. %]	t / [s] bei 80 °C	t / [s] bei 90 °C	t / [s] bei 100 °C
0	840	70	40
1.1	840	80	70
5.3	1200	180	100
10.1		720	160
18.3			300
25.1			>1800*

*nicht komplett geheilt

Eine ungefüllte Slide-Ring Gel-Schicht heilt bei 100 °C bereits nach 40 s (**PR_Schicht24**, PR_s. Tabelle 46). Je tiefer die Temperatur, desto langsamer ist das Selbstheilungsverhalten, da die Sliding-Temperatur bei ca. 100 °C liegt (Vergleich Tabelle 46, 80 °C und 100 °C Heilungstemperatur).

Wie bereits in Abbildung 94 gezeigt, können in einer thermischen Analyse (Rheologie der Rotaxanbulks) Schmelzpunkte gefunden werden. Wie in Abbildung 94 zu sehen, ist das Heilen eher ein Schmelzverhalten bei 0 wt.% und 1 wt.% gefüllten Slide-Ring Gel-Kompositen. Wie die Slide-Ring Gels weichen auch die gefüllten Slide-Ring Gels dem Kratzer aus, indem die Ringe auf der Kette rutschen. Bei erhöhter Temperatur rutschen die Ringe wieder auf den Platz zurück (Entropiegewinn) und der Kratzer wird geheilt (s. Abbildung 95).

Die Heilungstemperatur liegt zwischen der elastischen und Slide Umwandlungstemperatur. Die Interaktion zwischen den Partikeln und der Matrix kann die Tendenz zur Selbstheilung verschlechtern.^[144] Die Partikel bewegen sich langsamer und dadurch, dass sie in das Slide-Ring Gel-Netzwerk eingebunden sind, wird der Self-Healing Charakter gesenkt.^[144] Bis zu 5 wt.% Füllung ist der Self-Healing Charakter gegeben (**PR_Schicht24**; sogar bei 80 °C heilen die Kratzer innerhalb von 20 min. Bei 25 wt.% Füllung (**PR_Schicht29**) wird keine Heilung bei 80 °C oder 90 °C mehr beobachtet bzw. der Heilungsprozess dauert bei 100 °C über 24 h und ist nicht vollständig.

5.8. Zusammenfassung und Ausblick: Polyrotaxansynthese und Polyrotaxan-Nanokomposit mit selbstheilenden Eigenschaften

Aufgrund der erfolgreichen Syntheseoptimierung der Polyrotaxane, konnte der Auffädelungsgrad verringert werden. Dadurch konnte ein Nanokomposit aus einem Polyrotaxan mit Nanopartikeln hergestellt werden, was selbstheilende Eigenschaften hat. **PR_13*** hatte die längste Slidingstrecke

ergeben, so dass dieses Rotaxan am geeignetsten war. Je mehr Bewegungsfreiheit ein CD hat, umso wahrscheinlicher ist die Fähigkeit zur Selbstheilung vorhanden.^[103] Durch die Wahl des Vernetzers Desmodur® N3900 konnte ein Slide-Ring Gel-Polyurethan-Netzwerk geschaffen werden, das selbst mit Nanopartikeln nach wenigen Minuten selbstheilend ist. Durch Modifizierung der Silika-Nanopartikel mit GPTES konnte die Oberfläche der Nanopartikel kompatibler mit der Slide-Ring Gel-Matrix gemacht werden. Es konnten harte Beschichtungen mit fast 290 MPa Härte (**PR_Schicht27**) erhalten werden. Die Mikrohärtemessung zeigte auch, dass über 10 wt.% Füllung die Nanopartikel gegenüber der Polyrotaxan-Matrix zu dominant sind und das Verhältnis Nanopartikel zur Polyrotaxan-Matrix nicht mehr optimal für eine selbstheilende Beschichtung ist. Der Partikel ist wohl nicht komplett von dem Polymer umgeben.

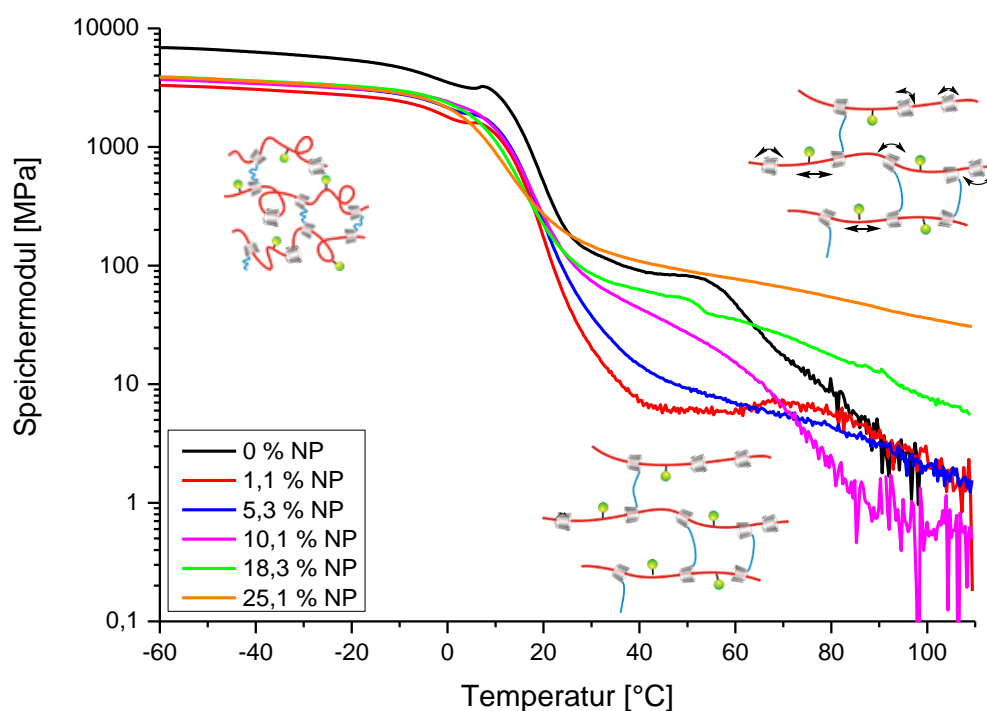


Abbildung 98: DMTA-Analyse: Speichermodul in Abhängigkeit der Temperatur, Ampl. 20 μm , $f = 10 \text{ Hz}$, Biegemodus, singel cantilever, Slide-Ring Nanokomposit bestehend aus PR_13*, Desmodur N3900 (OH:NCO 3:1) und GPTES-Nanopartikel.

Neben Beschichtungen auf Edelstahl und als schützender Topcoat auf einem Autolack konnten auch Bulk-Proben hergestellt werden. Dank dieser Polymerproben konnten die mechanischen Eigenschaften und das Selbstheilungsverhalten erklärt werden. In der DMTA-Analyse der Proben konnte gezeigt werden, dass es einen gummielastischen und Ring-„Sliding“ Bereich gibt (s. Abbildung 98). Ab ca. 80 °C beginnt der Bereich, wo die aufgefädelten RAMEB-Ringe rutschen, was durch einen Glasübergangspunkt aufgezeigt wurde.^[142] Je höher das System mit Nanopartikeln gefüllt ist, desto stabiler war der Probenkörper. Das Nanokomposit mit 25 wt.% Füllung zeigt keinen Sliding Bereich. Selbst bei erhöhter Temperatur war noch ein Speichermodul von 31 MPa bei 110 °C zu finden (ungefülltes Slide-Ring-Bulk: 2 MPa bei 100 °C).

Im nächsten Schritt können die Bulk-Proben auf ihr Selbstheilungsvermögen untersucht werden. Als Schicht zeigte das mit 25 wt.% gefüllten Nanopartikel ausgehärtete Polyrotaxan zwar Selbstheilungsvermögen, jedoch nicht vollständig. Im Biegemodus der höchstgefüllten Bulkprobe war bei ca. 80-100 °C die Sliding-Temperatur der Ringe auch nicht zu sehen. Im Zugmodus der DMTA wurde jedoch bei 78 °C eine Umwandlungstemperatur gefunden (Nanokomposit mit 25 wt.% modifizierten Nanopartikeln). Es wurde auch herausgefunden, dass eine frequenzabhängige Glasübergangstemperatur (T_g) bei den hergestellten Slide Ring-Gelen vorliegt. Die Frequenzabhängigkeit der Glasübergangstemperaturen kann interessant für Anwendungen im Soundbereich sein.

6. Experimenteller Teil

6.1. Materialien, Methoden und Analysen

Zur Synthese wurden Chemikalien der Firma Alfa Aesar, TCI Chemicals, Sigma-Aldrich, Covestro, Wacker Chemie, Nissan Chemicals, des Chemikalienlagers des INMs und der Universität des Saarlandes verwendet.

Alle Messmethoden wurden am INM – Leibniz-Institut für Neue Materialien gGmbH (INM) oder an der Universität des Saarlandes (UdS) durchgeführt.

NMR Spektroskopie

Die ^1H -, ^{13}C , H,H-COSY und C,H-COSY- NMR-Spektren wurden mit dem Magnet System 300 MHz (INM) oder 400 MHz (UdS) Ultra shield plus Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker BioSpin aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in parts per million (ppm) bezogen auf Tetramethylsilan angegeben. Zur Auswertung wurde das Programm ACD/NMR Processor Academic Edition 12.01 der Firma Advanced Chemistry Development Inc verwendet. Die Signale wurden als s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett) und m (Multiplett) bezeichnet.

Infrarot-Spektroskopie

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde das FT-IR-Spektrometer Vertex 70v der Firma Bruker Optik GmbH benutzt. Dabei wurde die ATR-Einheit (Attenuated Total Reflection) verwendet. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der dazugehörigen Software OPUS und die graphische Darstellung mit dem Programm OriginPro 8G.

CHN(S)-Analyse

Die Messungen wurden von Andrea Jung (INM) durchgeführt.

Zur Probeneinwaage wurde jeweils die einfache Menge WO_3 zugegeben. Die Probe wurde in Zinnschiffchen eingewogen und luftfrei zusammengepresst. Danach wurden die Proben direkt in den Autosampler des CHNS-Analysators vario Micro Cube gegeben.

Die Eichung des Gerätes erfolgte mit Sulfanilamid unterschiedlicher Einwaage vom Gerätehersteller (theor.: 16,26 Gew. % N ; 41,85 Gew.% C; 4,68 Gew.% H und 18,62 Gew.% S) . Die Tagesfaktorbestimmung erfolgte direkt vor der Messung durch 5-maliges Messen von ca. 2,5 mg Sulfanilamid.

Die Geräteparameter des CHNS-Analysators: vario Micro Cube der Firma Elementar, Verbrennungsröhrtemperatur: 1150°C, Reduktionsröhrtemperatur: 850°C

Si-Gehalt-Bestimmung

Die Proben wurden in Mikrowellengefäße eingewogen, mit 3 ml Reinstwasser, 3 ml HCl(konz.) und 0,5 ml HF versetzt. Die Lösungen wurden nach dem Abkühlen in 50 ml PE-Kolben überführt und bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Die Proben wurden mit Reinstwasser 1/100 verdünnt. Folgendes Mikrowellenprogramm wurde eingesetzt (s. Tabelle 47)

Tabelle 47: Mikrowellenprogramm zur Bestimmung

Power	Rampe	Halten	Föhnstärke
800	30	30	1
0	0	15	3

Um Matrixeffekte zu vermeiden wurden die Standards der Probenmatrix angepasst (s. Tabelle 48).

Tabelle 48: Anpassung der Standards der Probenmatrix

Element	S0	S1	S2
Si (mg/l)	0	1	5

Geräteparameter der Si-Gehalt Bestimmung: ICP OES, Horiba Jobin Yvon Ultima2, PEEK MiraMistZerstäuber: Druck: 3,00 bar Durchfluss: 0,70 l/min. Das Element Silicium wurde bei einer Wellenlänge von Si: $\lambda = 251,611$ nm detektiert.

Dynamisch Mechanische Thermo-Analyse - DMTA

Die dynamisch-mechanische Analyse liefert Informationen über den Verlauf mechanischer Eigenschaften unter sinusförmiger dynamischer Belastung als Funktion der Zeit, Temperatur und/oder Frequenz. Aus einer mechanischen Beanspruchung wie z.B. Biegung oder Zugbewegung folgt ein Antwortsignal als Spannung bzw. Deformation.^[145] Aufgezeichnet werden die Kraftamplitude, die Verformungsamplitude und die Phasenverschiebung zwischen dem Kraftsignal und dem resultierenden Spannungssignal.

Die Belastung der Probe darf nur im linearelastischen Bereich erfolgen. Rein elastische Proben erzeugen ein verzögerungsfreies Spannungssignal ($\Phi = 0^\circ$), während viskose Proben eine Phasenverschiebung von 90° (Phasenwinkel $\Phi = \pi/2$) aufweisen. Bei Polymeren mit viskoelastischen Eigenschaften, d.h. sie haben viskose und elastische Eigenschaften, liegt der Phasenwinkel $\Delta \Phi$ bei $0 < \Phi < \pi/2$.^[146] Neben den direkten Bestimmungen von Modul- und Dämpfungswerten, kann auch die Glasübergangstemperatur bestimmt werden. Die Auswertung erfolgt über die Maxima des Verlustfaktors $\tan \delta$.

Der Quotient aus Spannung und Dehnung wird als Young-Modul verstanden. Das Speichermodul E' ist die im System gespeicherte Energie, das Verlustmodul E'' ist die Energie, die in Wärme umgewandelt wird. Der Quotient aus Verlust- und Speichermodul wird als $\tan \delta$ verstanden und ist ein Maß für die Schwingungsdämpfung (= Energieverlust).

Die DMTA Messungen in dieser Arbeit wurden im Biegemodus mit einer Single Cantileverklemme (20 mm) ausgeführt. Der Polyrotaxan-Formkörper hatte die Maße 20 x 10 x 1 mm. Die Analyse wurde im Temperaturbereich zwischen -60°C und 110°C mit einer Rampe von 0.5 K/min durchgeführt. Die Messung wurde bei den Frequenzen 0.1 Hz, 1 Hz und 10 Hz ausgeführt. Die Amplitude von 10 µm wurde eingestellt.

Dynamische Differenzkalorimetrie – DSC

Die DSC Messung gibt Auskunft über das thermische Verhalten einer Probe. Mit Hilfe der DSC werden die abgegebenen und aufgenommenen Wärmemengen bei bestimmten Vorgängen (Aufheizen, Abkühlen, Isotherme Messbedingungen) gemessen. Die Wärmestromänderung von der Probe zur Referenzprobe wird gemessen. Dadurch können Informationen über Phasenumwandlungen erhalten werden.

Für die DSC Untersuchung wurde das Modell DSC3 von Mettler Toledo eingesetzt. Die Kühlung erfolgt mit Intracooler. Die Messungen wurden von Dr. Budiman Ali (Nanomer® Gruppe, INM) durchgeführt. Der Temperaturbereich wurde von -70 °C bis 160 °C gewählt und mit der Multifrequenz-Temperaturmodulationstechnik TOPEM® von Mettler Toledo gemessen.

Thermogravimetrische Analyse - TGA

Die Thermogravimetrie ist eine thermische Analyse, bei der zeit- und temperaturabhängig die Massenänderung untersucht wird. Die simultane Thermische Analyse-Apparatur Netzsch STA 449 C (RT - 1500°C) erlaubt die Messung der Massenänderung und Wärmetönungseffekten zwischen Raumtemperatur und 1500 °C. Die Probenmenge kann zwischen 3 bis 10 mg liegen. Als inertes Gas wurde Argon (Reinheit 5.0) verwendet mit einer Flussrate von 20 ml / h. Die Heizrate betrug 5 k/min.

Transmissionselektronenmikroskopie - TEM

Nanopartikel

Die Messungen wurden von Dr. Marcus Koch (INM) durchgeführt.

Für die TEM-Untersuchung habe ich einen Tropfen der flüssigen Probe auf ein kohle-befilmtes TEM-Netz (Plano S147-4) pipettiert und nach Trocknung im Transmissionselektronenmikroskop JEOL JEM-2100 LaB6 bei 200 kV Beschleunigungsspannung untersucht. Hellfeld-Aufnahmen mit 1024x1024 Pixel wurden bei einer Belichtungszeit von 0.5 s mit einer Gatan Orius SC1000 CCD-Kamera gemacht.

Bulks

Die Messungen wurden von Aude Haettich durchgeführt.

Die Bulk Proben wurden mittels eines Skalpells abgekratzt. Anschließend wurden die Bruchstücke mittels eines Tropfen Wassers auf das TEM-Grid (Plano S147-4) transferiert und an Luft getrocknet. Nach Trocknung wurde das Netz im Transmissionselektronenmikroskop JEOL JEM-2100 LaB6 bei 200 kV Beschleunigungsspannung untersucht. Hellfeld-Aufnahmen mit 1024x1024 Pixel wurden bei einer Belichtungszeit von 0.5 s mit einer Gatan Orius SC1000 CCD-Kamera gemacht.

BET

Die BET (Brunauer-Emmett-Teller)-Methode ist eine Methode zur Bestimmung der Oberfläche, insbesondere von porösen Festkörpern. (BET 1938) Die (Partikel-)Oberfläche wird zuerst bei 130 °C

konditioniert und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Gleichzeitig wird Stickstoffgas über die Partikel geleitet. Der Stickstoff wird von der Oberfläche adsorbiert und bei Druckverringerung innerhalb der Apparatur löst sich ein Teil des adsorbierten Gases von der Oberfläche und es kann eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme ermittelt werden. Bei geringen Drücken ist die dabei gemessene Menge an adsorbiertem Gas proportional der Oberfläche. Die BET-Methode wurde eingesetzt, um die Oberfläche der Silicananopartikel zu bestimmen. Das verwendete Gerät ist von Quantachrome Corporation und heißt Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System. Die Auswertung erfolgte mittels Autosorb für Windows® for AS-3 and AS-6 Version 1.23.

GPC-Messungen

Die molare Masse, Dispersitäten, freie RAMEB-Gehalte der Polymere wurde mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) durch Blandine Bossmann (Arbeitskreis Wenz) bei Raumtemperatur gemessen. Die Trennung erfolgte mit zwei Säulen von PSS (Polymer Standards Service, Mainz, Germany (PSS)) SDV 10^3 Å und 10^5 Å. Zur Aufzeichnung wurde ein Brechungsindex-Detektor (Shodex RI-101) verwendet. Die mobile Phase war Tetrahydrofuran (THF) und die Flussrate wurde bei 1 ml/min mit einer Viscotek VE1121 GPC Pumpe gehalten. Die GPC Kalibrierungskurve wurde mittels mehrerer Polystyrol Standards (von 1090000 bis 682 g/mol) von PSS bestimmt.

Polarimetrie

Der Drehwert wurde mit dem Polarimeter MCP 500 bestimmt. Die Polyrotaxane wurden in Chloroform gelöst und in einer 10 mm Küvette bei 589 nm Wellenlänge bei 20 °C untersucht. Der Drehwert wird auf die Einwaage an Polyrotaxan und den spezifischen Drehwert von RAMEB bezogen und ergibt den Gesamtcyclodextringehalt. Der spezifische Drehwert ist temperatur- und lösemittelabhängig und wurde mittels einer Kalibrierreihe in Chloroform durchgeführt (s. Abbildung 99). Die Konzentration des RAMEBs (Wacker, DS = 1.4) beträgt 1, 5, 10 und 15 mg/ml in Chloroform. Der spezifische Drehwert beträgt: $127,2 \frac{mdeg}{dm + \frac{mg}{ml}} \pm 0,09$ (1,00002 dm Küvette, 20 °C, 589 nm, Chloroform).

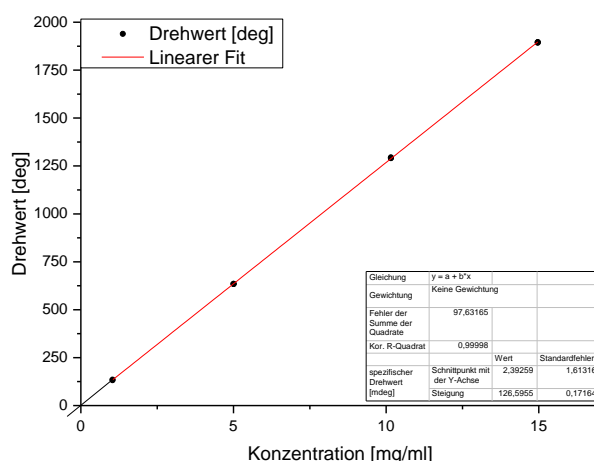


Abbildung 99: Konzentration der RAMEB-Lösung in Chloroform gegen den Drehwert.

Mikrohärte Messungen

Zur Messung der Härte der Schicht wird ein Mikrohärte-Messsystem zur Bestimmung der Eindringhärte, des Eindringmoduls, der Martenshärte HM und weiterer (elastischer) Kenngrößen verwendet. Dazu wird das Härteprüfverfahren nach Vickers eingesetzt. Die Schichtdicke wurde mit Hilfe eines Profilometers (ZEISS Surfcom 1500 SD3) bestimmt.

Profilometer

Mittels eines Profilometers (ZEISS Surfcom 1500 SD3) wurde die Schichtdicke der Polymerschichten untersucht. Es wurde die Messspitze auf die Schicht gelegt und mit einer Geschwindigkeit von 0.3 mm/s wurde die Schichtoberfläche (bis zur Beschichtungsgrenze hinaus, somit auch die Substratoberfläche) mit einer Länge von 15 mm abgetastet. Um die Höhe der Schicht zu bestimmen, wurde dann die Differenz zwischen Substrat und Schicht bestimmt.

Rheologie

Mit einem Rheometer im Oszillationsmodus können viskoelastische Eigenschaften aufgezeichnet und ausgewertet werden. Die zu messende Polyrotaxanbulkprobe wird in einem Ofen gleichmäßig zwischen zwei runden Platten in einer Messschicht von ca. 1mm Dicke auf 120 °C erwärmt. Die Frequenz beträgt 1 Hz, Kraft $F = 0.5 \text{ N}$, Starttemperatur 35 °C. Die obere Platte überträgt eine sinusförmig oszillierende Kraft auf die Probe, wodurch sie geschert wird. Dadurch entsteht eine Spannung im Material (Schubmodul). Der Schubmodul besteht aus einem Realteil, dem Speichermodul und einen Imaginärteil, dem Verlustmodul. Mit dem Rheometer MCR 501 von Anton Paar wurden die Schmelztemperaturen und Selbstheilungsmechanismen der Nanokompositmaterialien versucht zu untersuchen und etwaigen Schmelztemperaturen bestimmt. Der Schmelzpunkt ist indiziert als Schnittpunkt des Speichermodules G' und des Verlustmodules G'' .

Spincoating

Als beste Beschichtungsgeschwindigkeit hat sich eine Umdrehungszahl von 300 U/s, mit einer Beschleunigung von 100 rpm/s für einen Zeitraum von 13 s herauskristallisiert. Die Lackmenge dabei war ca. 0.5-0.8 ml bei einem Feststoffgehalt (FSG) von 20 wt.% für ein Glas-/Edelstahl /Schwarzbeschichtetes Edelstahl- Substrat von 5 cm x 5 cm.

Bestimmung der Quervernetzung

Das Polyrotaxan wird gewogen und dann in Chloroform unter 40 °C gelöst. Wenn sich das Polyrotaxan nicht vollständig löst, wird die Chloroformlösung/-suspension auf ca. 70 °C erwärmt. Nach ca. 2 h wird die Lösung filtriert ($m_{\text{Filtrat}}(\text{Polyrotaxan})$), einrotiert und erneut gewogen. Der Quervernetzungsanteil wird wie folgt bestimmt:

$$\text{Anteil}_{\text{Quervernetzung}} = \frac{m_{\text{Polyrotaxan}}(\text{nach Filtration})}{m_{\text{Polyrotaxan}}(\text{Gesamt})}$$

6.2. Probenvorbereitung für die Self-Assembly Layers

6.2.1. Polieren und elektrolytisches Reinigen

Die Kupfersubstrate (Drähte und Platten) wurden entweder von ihrer Ummantelung (Kupfer-Drähte) befreit, nach Zitronensäurereinigung (Bleche) und/oder nach Polieren (Bleche) in die Lösung aus den Molekülen gebracht. Ohne Behandlung wurden die Plättchen oder Drähte mit Aceton und Ethanol gereinigt und abgewischt.

Vor dem Polieren wurden die Bleche in eine 5 wt.% Zitronensäurelösung für 2 min gelegt. Im Anschluss mit Wasser und Ethanol gewaschen und unter Stickstoff getrocknet. Nach grobem Vorschleifen (Körnung 1600) wurde sukzessive die Polierscheibenkörnung verkleinert ($6\text{ }\mu\text{m} \rightarrow 1\text{ }\mu\text{m}$). Das spiegelglatte Kupfer wurde danach mit Ethanol gewaschen und unter Stickstoff bis zur Verwendung gelagert.

Zur Elektrolytischen Reinigung wurde das Kupferplättchen bei Raumtemperatur für 10 min bei -4 V (vs. Referenzelektrode) unter starkem Rühren gereinigt, so dass die Bläschen, die aufgrund der Wasserelektrolyse entstehen, sich gerade wieder von der Oberfläche ablösen. Die Lösung bestand aus 20 ml 5 wt.% Zitronensäure in Wasser. Mittels einer 3-Elektrodenschaltung wurde die negative Spannung auf das zu reinigende Substrat (Kupferplättchen, Durchmesser 14 mm, Arbeitselektrode) gegeben. Die Referenzelektrode war eine Silber-Silberchloridelektrode, Gegenelektrode ein Platin-Knäul (23 cm^2).

6.3. Allgemeines Prozedere zur Herstellung Monolayers auf Kupfer mit und ohne angelegte Spannung

Es wurde ein 3 cm großer Kupferdraht (Durchmesser 0,05 cm) zugeschnitten. Die Isolierung wurde an beiden Enden jeweils 1 cm und 1,5 cm entfernt. Das freiliegende Kupfer wurde mit Aceton gesäubert. Anschließend wurde das Ende mit 1,5 cm freiem Kupfer in die Lösung für die jeweilige Zeit (10 min / 24 h) eingetaucht oder das Kupferplättchen (Durchmesser 10 mm) wurde komplett in die Lösung gelegt (jeweils unter Stickstoffatmosphäre). Die Konzentrationen an abzuscheidendem Molekül betrugen 0.1 mM, 1 mM, 10 mM, 20 mM und 50 mM. Jede Konzentration wurde insgesamt dreimal mit je 20 mL frischer Disulfidlösung gemessen. Im Anschluss wurde der Draht oder das Plättchen mit destilliertem Wasser und absolutem Ethanol abgespült und unter Stickstoffatmosphäre bis zur Charakterisierung gelagert.

Die Abscheidung unter Potential wurde in einer 3-Elektrodenschaltung durchgeführt. Das angegebene Potential (gegen die Referenzelektrode) wurde auf die Arbeitselektrode eingestellt, Gegen- und Bezugselektrode sind genauso wie bei der elektrolytischen Reinigung.

Die Drähte (mit und ohne Potential) wurden vor der anschließenden Charakterisierung mit Ethanol und Wasser gespült. Um eine Inhomogenität und Kantenflucht an der Schicht zu verringern/verhindern, wurde die Spitze des beschichteten Drahtes in flüssiges Bienenwachs getaucht.

6.4. Cyclovoltammetrie und Impedanzmessungen

Alle elektrochemischen Messungen wurden mit einem Potentostat der Firma BioLogic durchgeführt (SP 240, Biologic, Auswertesoftware: EC-lab software).

Für alle CV/Impedanz Messungen mit dem Redoxpaar $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ wurde folgendes eingestellt:

Cyclovoltammetrie:

Arbeitselektrode (AE): Kupferdraht (ca. 1 cm, 0.160 cm^2) oder Kupferblech auf Edelstahl, Durchmesser Kupferblech 6 mm (0.2827 cm^2), Gegenelektrode (GE) Pt-Knäul (23 cm^2), Referenzelektrode (RE): Ag/AgCl 3 M NaCl (0.209 V vs. NHE); wässriger Elektrolyt: 0.1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 0.01 M Kaliumsulfat, Redoxpaar: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Mit dem Redoxpaar $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ wurde eine Scanrate von 100 mV/s, 10 Zyklen, im Potentialbereich -0.1 V bis 0.3 V gemessen oder in der Kochsalzlösung (3.5 wt.% NaCl) mit einer Scanrate von 10 mV/s, 6 Zyklen, -0.3 V bis 0.5V gemessen. Das Volumen beider Lösungen betrug je Lösung 20 ml. Bei 100 mV/s wurden 10 Zyklen gewählt, da das System bei dieser Scangeschwindigkeit im letzten Zyklus im stationären Zustand sein sollte. Bei 10 mV/s wurden deshalb nur 6 Zyklen angesetzt.

Impedanz:

Arbeitselektrode (AE): Kupferdraht (ca. 1 cm, 0.160 cm^2) oder Kupferblech auf Edelstahl, Durchmesser Kupferblech 6 mm (0.2827 cm^2), Gegenelektrode (GE) Pt-Knäul (23 cm^2), Referenzelektrode (RE): Ag/AgCl 3 M NaCl (0.209 V vs. NHE); wässriger Elektrolyt: 0.1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 0.01 M Kaliumsulfat, Redoxpaar: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Es wurde ein Scanbereich von 500 kHz bis 100 MHz mit einer Sinusamplitude von 10 mV eingestellt.

Der Widerstand der Schichten wurde bei der Frequenz 2,187 Hz miteinander verglichen und mit der Fläche des Drahts multipliziert. Um die normierte Restladung zu bestimmen, wurde der Mittelwert der Ladung von dem 10. Zyklus der CV-Messungen verwendet, durch die Oberfläche des Drahtes geteilt (0.161 cm^2) und über den Referenzdraht normiert

Cyclovoltammetrie - Theorie

Bei einem typischen CV Spektrum wird die angelegte Spannung gegen die gemessenen Ströme bzw. Strom pro Fläche (A/cm^2) aufgetragen (s. Abbildung 100).

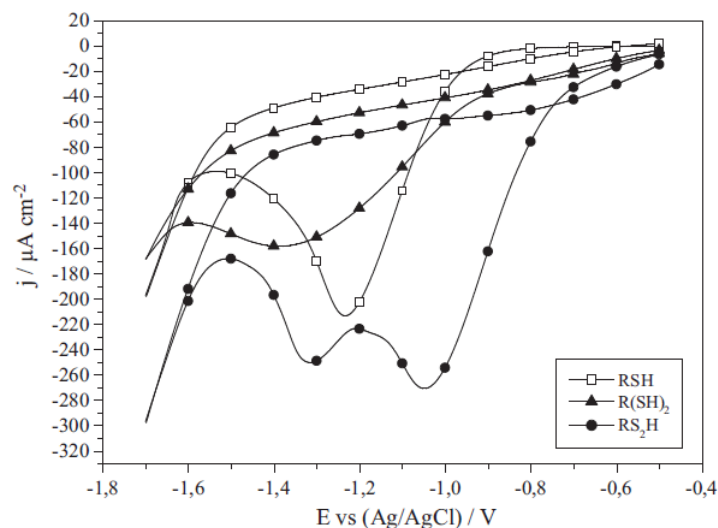


Abbildung 100: Beispiel eines Cyclovoltammogramms von drei verschiedenen modifizierten Kupferoberflächen (0,1 M LiClO₄ in Acetonitril, Scanrate: 50 mV/s).^[64]

Mithilfe der Cyclovoltammetrie kann die Konzentration und die Kinetik der Reaktanden während der elektrochemischen Reaktion bestimmt werden, aber auch eine qualitative Aussage über das reagierende Element getroffen werden. Die Kupferplättchen wurden mit folgender 3-Elektrodenschaltung gemessen (s. Abbildung 101). Das Kupferplättchen wurde dabei als Arbeitselektrode (rote Klemme) auf einer Edelstahlplatte fixiert und mit einer Teflonform eingeschaubt. In diese Form wurde die Lösung aus Ferri/Ferrocyanid (0.1 M) in 0.01 M Kaliumsulfatlösung gegeben. Die Referenzelektrode (weisse Klemme, Silber-Silberchlorid Elektrode, Elektrode zweiter Art), die Gegenelektrode (blaue Klemme, Platin-Knäul) und die Arbeitselektrode wurden an den Potentiostat angeschlossen.

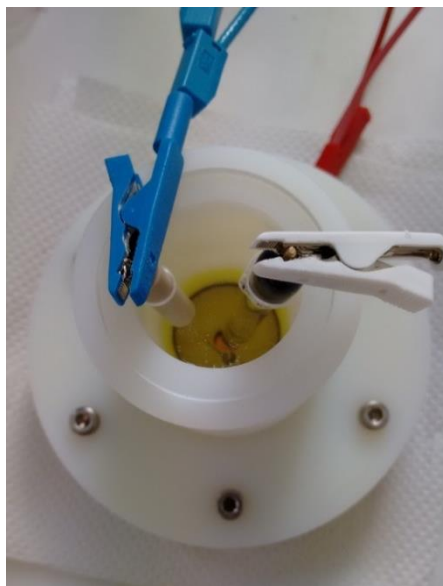


Abbildung 101: Aufbau einer Messzelle für die 3-Elektrodenschaltung mit einem Kupferblech.

Der Kupferdraht wurde mit einem Messaufbau untersucht, wie es in Abbildung 102 dargestellt wurde. Der Kupferdraht wurde nach Beschichtung in die Lösung aus dem Redoxpaar in Kaliumsulfat

gemessen. Die Gegen- und Bezugselektrode wurde wie bei der Messung der Kupferplättchen gleichgelassen.



Abbildung 102: Aufbau einer Messzelle für die 3-Elektrodenschaltung mit einem Kupferdraht.

6.4.1. Tabellen der mit (Mono)Schichten beschichteten Kupfersubstrate

In folgender Tabelle 49 ist eine Übersicht der SAMs auf Kupferplatten der Größe 15 mm x 15 mm.

Tabelle 49: Übersicht Beschichtung Kupfer Platten

Kupferblech mit Verbindung	Konzentration/ Lösungsmittel	Zeit [h] RT	Reinigung
3	0.01 M/DMF	0.5	Ohne
3	0.01 M/DMF	17	2 min, 5 w% Zitronensäure
3/halb	0.01 M/DMF	26	Nach Polieren
3	10^{-4} M/Ethanol	24	Nach H_2O_2 , H_2SO_4
3	10^{-4} M/Ethanol	10 min	Nach H_2O_2 , H_2SO_4
3	10^{-4} M/Ethanol	10 min	Nach Entfettungsbad (Surtecbad)
5	0.001 M/Wasser	25	2 min, 5 w% Zitronensäure
5	0.005 M/Wasser	18	Ohne
2	0.01 M/Wasser	6	Nach Polieren
β -CD	0.01 M/Wasser	18	Ohne
2-Mercaptopyridin	0.01 M/Wasser	18	Ohne
4	0.01 M/Wasser	18	Ohne

Tabelle 50: Übersicht SAMs auf Kupferplatten bei unterschiedlichen Zeiten und Potentialen

Molekül	Spannung CV/konst.	Zeit [min]	Ladung oxpeak, Ferricyanid ⁽¹⁰⁾	Ladung redpeak, Ferricyanide ⁽¹⁰⁾
0.01 M 2	-0.5	10	2.96 mC/cm ² (\pm 147 %)	-2.43 mC/cm ² (\pm 96 %)
	-0.5	1	3.49 mC/cm ² (\pm 174 %)	-1.95 mC/cm ² (\pm 77 %)
	-1	10	4.74 mC/cm ² (\pm 236 %)	-3.06 mC/cm ² (\pm 121 %)
	-0.5	30	1.99 mC/cm ² (\pm 99 %)	-1.53 mC/cm ² (\pm 61 %)
0.0014 M 5	-0.5	10	0.94 mC/cm ² (\pm 47 %)	-1.22 mC/cm ² (\pm 48 %)
	-0.5	1+1	0.49 mC/cm ² (\pm 24 %)	-0.53 mC/cm ² (\pm 21 %)
0.0025 M 5	-0.5	2	3.24 mC/cm ² (\pm 161 %)	-2.57 mC/cm ² (\pm 102 %)
	CV: ocp to -1V zu -0.001V (5)	5 Zy.	0.08 mC/cm ² (\pm 4 %)	-0.38 mC/cm ² (\pm 15 %)
10 mM 4	-0.5 V	1	0.23 mC/cm ² (\pm 11 %)	-0.13 mC/cm ² (\pm 5 %)
Nach Zitronensäure Reinigung	-4 V	10	2.01 mC/cm ² (\pm 100 %)	-2.52 mC/cm ² (\pm 100 %)

6.5. Durchführung der X-Ray Photonenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Messung wurde von Dr. Frank Müller, Ak Jacobs, UdS durchgeführt.

Bei der XPS Messung werden langsame Elektronen mit kinetischer Energie im Bereich von wenigen hundert eV verwendet. XPS bietet eine hohe Oberflächensensivität um elementare Zusammensetzungen herauszufinden. Sie kann somit für dünnste Schichten oder Oberflächenzusammensetzungen im Nanometer-Bereich verwendet werden.

Eine polierte Cu-Scheibe (s. 8.1.1) wurde in 20 ml einer 20 mM Lösung an Verbindung **4** gelegt und nach 10 min (Cu-Scheibe1) oder 24 h (Cu-Scheibe 2) entfernt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und unter Stickstoff getrocknet. Unter Stickstoff wurden die Proben bis zur Analytik aufbewahrt. Die Proben wurden mit einem ESCA Lab Mk II Photoelektronspektrometer (von Vacuum Generators, Hastings, England) bei einem Hochvakuum von 10^{-10} mbar durchgeführt. Die XPS Spektren wurden mit einer Al K α Bestrahlung ($h\nu = 1486.6$ eV) im Normalen Emissionmodus (Winkel von 0°) untersucht. Die Schichtzusammensetzung der Self-Assembly Schichten wurden untersucht, indem die Intensitäten des detaillierten Spektrums der N-1s und S-2p Kernen extrahiert wurden (aufgenommen mit 20 eV Durchlassenergie).^[98]

6.6. Lackherstellung zur Beschichtung und als Ausgangsmaterial für die Bulksysteme

Der Polyrotaxan-Stammlack besteht zu 30 wt.% Polyrotaxan **PR_11***, **PR_12*** oder **PR_13*** in dem Lösungsmittel Methoxypropylacetat (MPA) gelöst. Der Vernetzer Desmodur® N 3900 wurde ebenfalls verdünnt und als Stammlösung (10 wt.%) in MPA aufbewahrt.

PR_13*_Bulk0%, PR_11*_Bulk, PR_12*: ungefülltes, vernetztes Polymer: PR_Schicht24(PR_13*; Beschichtung), PR_13*_Bulk0% (PR_13*; Bulkprobe für die DMA)

Es wurden 1.30 g Polyrotaxan-Stammlack mit 0.613 g MPA verdünnt. Nachdem 5 min gerührt wurde, werden 0.075 g Vernetzer Desmodur N 3900 Stammlösung hinzugegeben und nochmals für 5 min durchmischt. Die resultierende Mischung hat einen Feststoffgehalt von 20 Gew.-% und eine Gesamtmasse von 1.99 g. Im Anschluss wird der Lack mit je 0.8 ml mittels Spin Coating auf einem schwarz lackierten Edelstahlblech oder einem mit Ethanol gereinigten Edelstahl Substrat aufgebracht und bei 120 °C für 3 h im Ofen ausgehärtet. Es bildet sich eine gut haftende, transparente Beschichtung.

PR_13*_Bulk1%: PR_Schicht25 PR mit 1.1 % GPTES-NP1

Es wurden 5.00 g Polyrotaxan-Stammlack mit 2.382 g MPA verdünnt. Nach 5 min Rühren werden 0.051 g GPTES-NP1 (funktionalisierte SiO₂-Partikel) hinzugegeben und 30 min gerührt. Nach Zugabe von 0.287 g Vernetzer Desmodur® N 3900 Stammlösung hat die resultierende Mischung einen Feststoffgehalt von 20 wt.% und eine Gesamtmasse von 7.72 g. Im Anschluss wird der Lack mit je 0.8 ml mittels Spin Coating auf einem schwarz lackierten Edelstahlblech oder einem mit Ethanol gereinigten Edelstahl Substrat aufgebracht und bei 120 °C für 3 h im Ofen ausgehärtet. Es bildet sich eine gut haftende, transparente Beschichtung.

PR_13*_Bulk5%: PR_Schicht26 mit 5.3 % GPTES-NP1

Es wurden 5.00 g Polyrotaxan-Stammlack mit 2.484 g MPA verdünnt. Nach 5 min Rühren werden 0.255 g GPTES-NP1 (funktionalisierte SiO₂-Partikel) hinzugegeben und 30 min gerührt. Nach Zugabe von 0.287 g Vernetzer Desmodur® N 3900 Stammlösung hat die resultierende Mischung einen Feststoffgehalt von 20 wt.% und eine Gesamtmasse von 8.03 g. Im Anschluss wird der Lack mit je 0.8 ml mittels Spin Coating auf einem schwarz lackierten Edelstahlblech oder einem mit Ethanol gereinigten Edelstahl Substrat aufgebracht und bei 120 °C für 3 h im Ofen ausgehärtet. Es bildet sich eine gut haftende, transparente Beschichtung.

PR_13*_Bulk10%: PR_Schicht27 mit 10.1 % GPTES-NP1

Es wurden 5.00 g Polyrotaxan-Stammlack mit 2.611 g MPA verdünnt. Nach 5 min Rühren werden 0.510 g GPTES-NP1 (funktionalisierte SiO₂-Partikel) hinzugegeben und 30 min gerührt. Nach Zugabe von 0.287 g Vernetzer Desmodur® N 3900 Stammlösung hat die resultierende Mischung einen Feststoffgehalt von 20 wt.% und eine Gesamtmasse von 8.41 g. Im Anschluss wird der Lack mit je 0.8 ml mittels Spin Coating auf einem schwarz lackierten Edelstahlblech oder einem mit Ethanol gereinigten Edelstahl Substrat aufgebracht und bei 120 °C für 3 h im Ofen ausgehärtet. Es bildet sich eine gut haftende, transparente Beschichtung.

PR_13*_Bulk18%: PR_Schicht28 mit 18.3 % GPTES-NP1

Es wurden 5.00 g Polyrotaxan-Stammlack mit 2.866 g MPA verdünnt. Nach 5 min Rühren werden 1.019 g GPTES-NP1 (funktionalisierte SiO₂-Partikel) hinzugegeben und 30 min gerührt. Nach Zugabe von 0.287 g Vernetzer Desmodur® N 3900 Stammlösung hat die resultierende Mischung einen Feststoffgehalt von 20 wt.% und eine Gesamtmasse von 9.17 g. Im Anschluss wird der Lack mit je 0.8 ml mittels Spin Coating auf einem schwarz lackierten Edelstahlblech oder einem mit Ethanol gereinigten Edelstahl Substrat aufgebracht und bei 120 °C für 3 h im Ofen ausgehärtet. Es bildet sich eine gut haftende, transparente Beschichtung.

PR_13*_Bulk25%: PR_Schicht29 mit 25.1 % GPTES-NP1

Es wurden 5.00 g Polyrotaxan-Stammlack mit 3.121 g MPA verdünnt. Nach 5 min Rühren werden 1.529 g GPTES-NP1 (funktionalisierte SiO₂-Partikel) hinzugegeben und 30 min gerührt. Nach Zugabe von 0.287 g Vernetzer Desmodur N 3900 Stammlösung (10 Gew.-% Desmodur N 3900 in MPA) hat die resultierende Mischung einen Feststoffgehalt von 20 wt.% und eine Gesamtmasse von 9.94 g. Im Anschluss wird der Lack mit je 0.8 ml mittels Spin Coating auf einem schwarz lackierten Edelstahlblech oder einem mit Ethanol gereinigten Edelstahl Substrat aufgebracht und bei 120 °C für 3 h im Ofen ausgehärtet. Es bildet sich eine gut haftende, transparente Beschichtung.

6.7. Herstellung der Bulk Proben für die mechanischen Analysen

Herstellung Formkörper PR_13*/PR_11, PR_12 mit x% GPTES-NP1 für DMTA Messungen und TEM Aufnahmen

Die Formkörper (Bulkprobe) mit der Größe von 20 mm x 10 mm x 1 mm werden in Gießformen aus Teflon hergestellt. Die Gießformen werden jeweils mit den Mischungen aus den oben genannten Ansätzen vorsichtig luftblasenfrei gefüllt. Das Lösungsmittel wird 1 h bei 300 mbar und 60 °C im Vakuumtrockenschrank entfernt, ohne die Vernetzungsreaktion zu starten. Dieser Vorgang wird insgesamt zehn Mal wiederholt, bis der lösungsmittelfreie Formkörper eine Dicke von ca. 1 mm erreicht hat. Anschließend wird der gesamte Schichtaufbau über 12 h bei 100 mbar und 60°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet, um restliches Lösungsmittel zu entfernen. Die Endaushärtung der Mischungen in der Gießform erfolgt anschließend über 30 h bei 120°C. Man erhält einen transparenten leicht gelblichen Formkörper.

6.8. Berechnung der Zusammensetzungen der Polyrotaxane mittels der Multikomponentenanalyse

Zur Bestimmung des Polymerisationsgrades der Polyrotaxane wird der Gehalt an RAMEB [wt.-%] (bzw. andere Monomere) benötigt, der über den spezifischen Drehwert bestimmt wird. Aus dem

Protonenspektrum des Rotaxans ergeben sich die Anteile [wt. %] der weiteren Komponenten, so dass am Ende alle Anteile 100 wt. % ergeben. Über folgende Formel 20 kann der Polymerisationsgrad P der Monomere bestimmt werden.

$$\text{Formel 20: } P_{\text{Monomer}} = \frac{\text{Anteil Monomer [wt. \%]} \cdot M_w(\text{Polyrotaxan}) \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{100\% \cdot M(\text{Monomer}) \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}$$

Der Gesamt Polymerisationsgrad berechnet sich aus der Summe der P_{Monomer} (s. Formel 21).

$$\text{Formel 21: } P_{\text{ges}} = \sum P(\text{RAMEB, DMB, MA, Styrol})$$

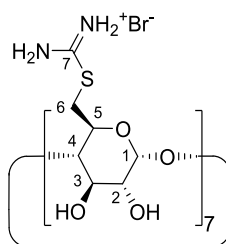
Der Anteil der monomere kann über die Ausbeute und den Anteil der entsprechenden Monomere ausgerechnet werden (s. Formel 22).

$$\text{Formel 22: } \text{Ausbeute}_{\text{Monomer}} [\text{g}] = \frac{\text{Anteil Monomer [wt. \%]} \cdot \text{Gesamtausbeute} [\text{g}]}{100\%}$$

6.9. Präparativer Teil

6.9.1. Herstellung der abscheidbaren Schwefelmoleküle

Hepta[6-deoxy-6-thiouronium]- β -cyclodextrin



2

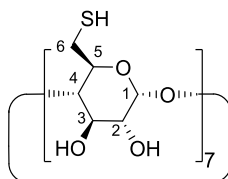
3.15 g (2.00 mmol) HeptaBrom- β -CD (**1**, von D. Hero, AK Wenz) werden zusammen mit 1.20 g (15.80 mmol) Thioharnstoff in 40 ml DMF für 24 h unter Schutzgas bei 70°C gerührt. Anschließend wird die Lösung aus kaltem Ethanol gefällt, abzentrifugiert und mit Ethanol gewaschen. Der Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.00 g (1.42 mmol), 71% weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 9.17 (bs, 29H, $\text{NH}_2/\text{NH}_2^+$), 6.04 (bs, 7H, 2-OH), 5.88 (bs, 7H, 3-OH), 4.96 (bs, 7H, H-1), 3.95 (bs, 7H, 5-H), 3.50 (m, 35H, H-6, H-4, H-3, H-2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ = 170.1 (C-7), 102.1 (C-1), 84.1 (C-4), 72.2, 71.8 (C-3 und C-2), 69.7 (C-5), 33.1 (C-6).

Hepta[6-deoxy-6-thiol]- β -cyclodextrin



3

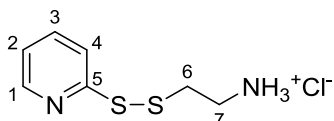
Es werden 1.50 g (0.71 mmol) Heptathiouronium-CD (**2**) in 150 ml 10% Natronlauge 5 h unter Rückfluss und Schutzgas gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit wässriger KHSO_4 Lösung angesäuert. Das erhaltene Präzipitat abzentrifugiert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.72 g (0.58 mmol), 81% gelber Feststoff

^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 5.91 (d, J = 6.8 Hz, 7H, 2-OH), 5.81 (d, J = 1.5 Hz, 7H, 3-OH), 4.93 (d, J = 3.3 Hz, 7H, H-1), 3.68 (dd, $J_{5,4} = J_{5,6} = 8.8$ Hz, 7H, H-5), 3.61 (dd, $J_{3,4} = J_{3,2} = 9.2$ Hz, 7H, H-3), 3.44 (m, 7H, H-2), 3.34 (dd, 7H, J = 9.5, J = 4.0, H-2), 3.20 (dd, $J_{6'a,6'b} = 12.1$ Hz, $J_{6'a,5} = 8.0$ Hz, 7H, H-6'a), 2.75 (dd, $J_{6'b,6'a} = 14.4$ Hz, $J_{6'b,5} = 7.5$ Hz, 7H, H-6'b), 2.12 (dd, $J_{\text{SH},6'a} = J_{\text{SH},6'b} = 8.3$ Hz, 7H, H-SH) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ = 102.2 (C-1), 84.9 (C-4), 72.5 (C-3), 72.3 (C-2), 72.0 (C-5). 26.0 (C-6a, C-6b) ppm.

S-(2-Aminoethylthio)-2-thiopyridin Hydrochlorid



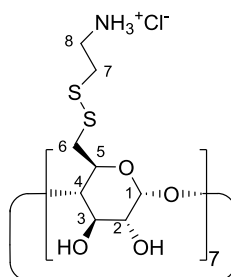
4

2.2 g (10 mmol) Dipyridyldisulfid werden in 10 ml Methanol und 0.3 ml Essigsäure unter Schutzgas gelöst. Dazu werden innerhalb einer halben Stunde eine Lösung aus 0.57 g (5 mmol) Cysteaminyhydrochlorid in 4.5 ml Methanol zugetropft und die Lösung wird bei RT 48 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingedampft und der ölige Rückstand in wenig Methanol aufgenommen und mit kaltem Diethylether versetzt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abzentrifugiert und solange mit Diethylether gewaschen bis ein fast farbloser Feststoff übrig bleibt.

Ausbeute: 0.94 g (4.18 mmol) 84% beiger Feststoff

^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.51 (ddd, 1H, J = 5.77, 1.00, H-1), 8.35 (bs, 3H, NH_3^+), 7.84 (ddd, 1H, J = 7.4, J = 1.9, H-3), 7.76 (m, 1H, H-4), 7.29 (ddd, 1H, J = 7.34, J = 4.83, J = 1.13, H-2), 3.11 (m, 2H, H-6), 3.09 (m, 2H, H-7) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ = 158.1 (C-5), 149.8 (C-1), 137.9 (C-3), 121.6 (C-2), 120.0 (C-4), 39.3 (C-7), 34.8 (C-6) ppm.

Hepta[6-deoxy-6-(2-amino-ethylsulfanyl)]-β-cyclodextrin**5**

0.40 g (0.32 mmol) Heptathiol **3** werden in 15 ml abs. DMF gelöst und mit 0.74 g (3.30 mmol) S-(2-Aminoethylthio)-2-thiopyridin-Hydrochlorid (**4**) versetzt und bei RT und unter Schutzgas 24 h gerührt. Das entstandene Nebenprodukt wird abzentrifugiert und der Überstand in Essigsäureethylester gefällt. Anschließend in 0.6 ml Wasser gelöst (gelbe Lösung), mit einem Tropfen 0.1 N HCl angesäuert und mittels Cross-Flow-Filtration (KrosFlo, Wasser, modifiziertes Polyethersulfon (mPES) Hohlfaser-Filtermodul mit 1 kDa Ausschlussgrenze) gereinigt. Dazu wurde das Rohprodukt am Synthesetag fünfmal durch das KrosFlo System gespritzt bis die gelbe Lösung klar wurde. Es muss darauf geachtet werden, dass das vierfache Volumen an Ausgangsvolumen an Wasser zur Reinigung verwendet wird. Im Anschluss wurde das System nochmals mit Wasser gespült. Alle Fraktionen wurden gesammelt und gefriergetrocknet.

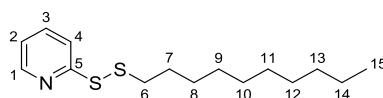
Ausbeute: 0.27 g (0.13 mmol), 42 % (davon 12 % Mercaptopyridin enthalten) beiger Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.34 (s, 7 H, NH_3^+), 5.97-5.92 (m, 14H, 2OH, 3OH), 4.96 (d, J = 2 Hz, 7H, H-1), 3.83 (m, 7H, H-5), 3.61 (dd, $J_{3,4} = J_{3,2} = 9.2$ Hz, 7H, H-3), 3.40 – 3.38 (m, 35H, H-2, H-3, H-4, H-6), 3.14 – 3.00 (m, 56H, H-7, H-8) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6) δ = 102.1 (C-1), 84.3 (C-4), 72.1 (C-3), 70.8 (C-2), 70.1 (C-5), 38.0 (C-8) 34.8 (C-7) 34.3 (C-6a) , 33.9 (C-6b) ppm.

$R_f(7:7:5:2, \text{EE/Isopropanol/NH}_4\text{OH}(10\%)/\text{Wasser}, \text{RP}) = 0.44$

2-(Decyldisulfanyl)pyridin



6

Es wurden 7.80 g Dipyridildisulfid (35.41 mmol), 4,88 mL Decanthiol (4.14 g, 23,61 mmol) und 4.41 g DMAP (36.11 mmol) in 120 mL DCM vorgelegt. Die gelb/braune, klare Lösung wurde 20 h bei RT unter Stickstoff gerührt. Das Produkt wurde eingengt und über Säulenchromatographie (1:2 EE/Pentan) aufgereinigt und unter Vakuum getrocknet. Es wurde ein leicht gelbliches Öl erhalten.

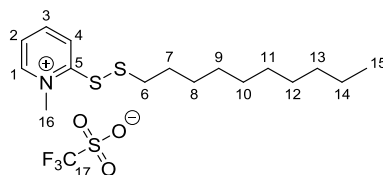
Ausbeute: 2.11 g (16.61 mmol), 79 %

DC: R_f-Wert (1:2 EE/PP) = 0.66

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.45 ppm (m, 1H, H-1), 7.75 – 7.60 ppm (m, 2H, H-12, H-2), 7.09 – 7.05 ppm (m, 1H, H-3), 2.79 ppm (t, ³J₁₀₋₉ = 7,34 Hz, 2H, H-6), 1.45 – 1.15 ppm (m, 16H, H-7, H-8, H-9, H-10, H-11, H-12, H-13, H-14), 0.88 ppm (t, ³J₁₋₂ = 6,65 Hz, 3H, H-15).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.7 ppm (C-5), 149.5 -119.5 ppm (C1-C4), 39.0 ppm (C-6), 31.8 ppm (C-7), 29.5 – 28.5 ppm (C-8, C-9, C-10, C-11, C-12, C-13), 22.6 ppm (C-14), 14.1 ppm (C-15).

2-(Decyldisulfanyl)-1-Methylpyridinium Triflat



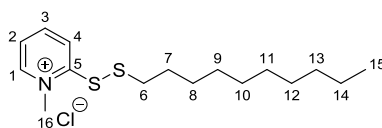
8

Es wurden 2.90 g (10.21 mmol) 2-(Decyldisulfanyl)pyridin in einem aufgeheizten Kolben unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und mit 11 mL Hexan und 1 mL DCM gelöst. Zu der klaren Lösung wurde 1.64 g (9,99 mmol) Methyltriflat hinzugegeben und für 17 h bei RT gerührt. Die beiden Phasen wurden getrennt, wobei die DCM Phase auf 0 °C abkühlt wurde. Das auskristallisierte Rohprodukt wurde mit Hexan gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.50 g (7.83 mmol), 77 %

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 9,00 ppm (s, 1H, H-1), 8,52 ppm (s, 2H, H-4, H-2), 7,90 ppm (s, 1H, H-3), 4,25 ppm (s, 3H, H-16), 2,99 ppm (t, ³J₁₀₋₉ = 7,25 Hz, 2H, H-6), 1,66 ppm (q, ³J₉₋₁₀₋₈ = 7,19 Hz, 2H, H-7), 1,45 – 1,10 ppm (m, 14H, H-8, H-9, H-10, H-11, H-12, H-13, H-14, H-15), 0,85 ppm (t, ³J₁₋₂ = 6,42 Hz, 3H, H-15).

2-(Decyldisulfanyl)-1-Methylpyridiniumchlorid



9

2.93 g (6,50 mmol) 2-(Decyldisulfanyl)-1-Methylpyridinium Triflat wurde vorgelegt und mit 650 mL H₂O vermengt. Es wurden 78 g des Amberlite IRA-900 Anionentauschers zu der trüben Lösung hinzugegeben und für 12 h bei RT gerührt. Der Anionenaustauscher wurde abgetrennt und die klare Produktlösung über Lyophilisierung getrocknet. Es wurde ein gelb/grüner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 2.11 g (6.30 mmol), 97 %

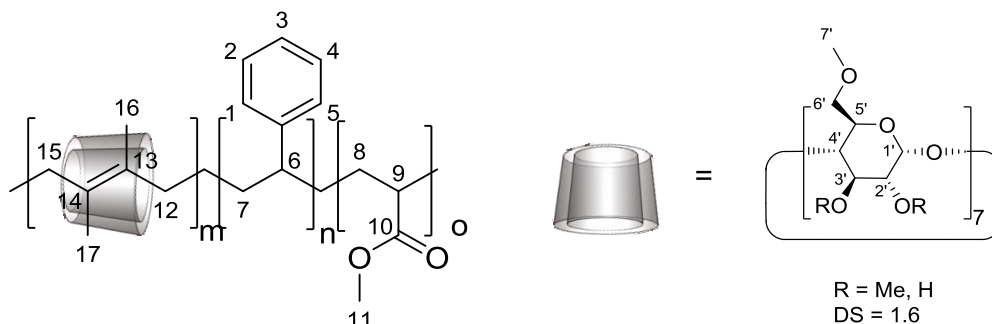
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 9,00 ppm (s, 1H, H-15), 8,52 ppm (s, 2H, H-12, H-14), 7,90 ppm (s, 1H, H-13), 4,25 ppm (s, 3H, H-16), 2,99 ppm (t, 3J₁₀₋₉ = 7,25 Hz, 2H, H-10), 1,66 ppm (q, 3J₉₋₁₀ = 7,19 Hz, 2H, H-9), 1,45 – 1,10 ppm (m, 14H, H-9, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4, H-3, H-2), 0,85 ppm (t, 3J₁₋₂ = 6,42 Hz, 3H, H-1).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ= 161,9 ppm (C-11), 148,4 – 126,1 ppm (C-12-15), 47,3 ppm (C-16), 46,4 ppm (C-10), 36,9 ppm (C-9), 31,2 - 22,1 ppm (C-7, C-6, C-5, C-4, C-3), 22,6 ppm (C-2), 14,0 ppm (C-1).

6.9.2. Herstellung der Polyrotaxane

6.9.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAVs) zur Herstellung der Polyrotaxane

AAV 1: Polyrotaxansynthese und Aufarbeitung mittels Heißfiltration, 100 ml Ansatz



Feed der Monomere: RAMEB:DMB:MA:Styrol, 1:2:2:0.1

Zu einer 50 wt.% RAMEB-Lösung in Wasser werden Styrol (dest.) und 5 ml Methanol (syn. grad) gegeben. Anschließend wird Stickstoff über 1 h eingeleitet. Im Anschluss werden der Radikalstarter 2,2'-azobis[2-imidazolin-2-yl]propan) (VA044) in 1 ml (100 ml Ansatz) dest. Wasser gelöst und ebenfalls 5 min mit Stickstoff entgast. Nach 1 h wird das System geschlossen. Zur Reaktionsmischung werden 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Methylacrylat, der Regler Dodecanthiol (0,1 mol % auf die Polymerkette, 5 min entgast) und der Starter VA044 dazugegeben (Rührzeit zwischen Monomeremulsion und Starter 5 min). Anschließend wurde die Temperatur auf 38 °C

Innentemperatur eingestellt und die Reaktionsmischung für 48 h weitergerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Polyrotaxan-Wasser bei 80 °C Glas-Nutschentemperatur heiß abfiltriert. Nach der Filtration wird der Vorgang noch zweimal wiederholt und am Ende abgetrennt. Das gefällte Polyrotaxan wird im Anschluss für 3 d im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet, in Chloroform gelöst und nach Einengen des Chloroforms wurde THF hinzugegeben und anschließend im Vakuum getrocknet.

Tabelle 51: Einwaagen zu den Polyrotaxanansätzen mit Heißfiltration als Aufarbeitung, 100 ml Schottflaschenansatz

Polyrotaxan	RAMEB g mmol	DMB ml mmol	MA ml mmol	Styrol ml mmol	CTA ml mmol	Initiator g mmol
PR_3	47.22	8.2	6.5	0.34	/	0.14
	36	72	72	3.6		0.43
PR_7	47.22	8.2	6.5	0.34	/	0.14
	36	72	72	3.6		0.43
PR_9	47.22	8.2	6.5	0.34	CCl ₄	0.14
	36	72	72	3.6	0.035	0.43
					0.23	
PR_16	47.22	8.2	6.5	0.34	/	0.14
	36	72	72	3.6		0.43
PR_17	47.22	8.2	6.5	0.34	/	0.14
	36	72	72	3.6		0.43
PR_18	47.22	8.2	6.5	0.34	Dodecanthiol	0.14
	36	72	72	3.6	0.014	0.43
					0.069	

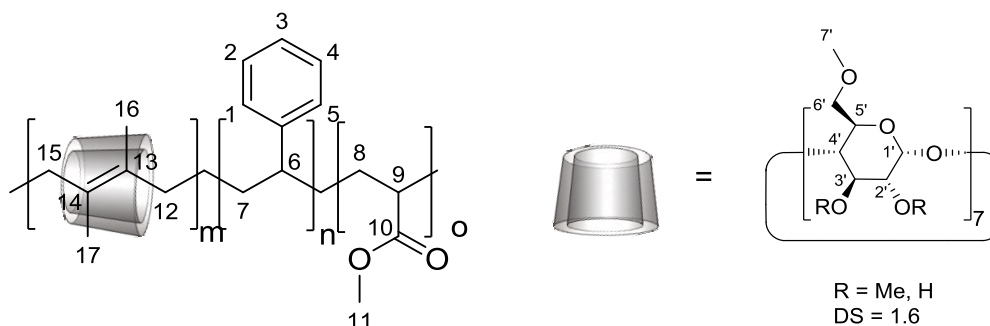
Zu diesen Ansätzen ist keine Multikomponentenanalyse durchgeführt worden, da sie nicht umgefällt wurden.

Tabelle 52: Übersicht der Zeit zwischen dem Rühren aller Monomere/CTA und Zugabe Startermengezugabe, Integrale dem Protonenspektrum bei 300 MHz in CDCl₃ entnommen und die Ausbeute des gelösten Anteils des Polyrotaxans auf 100 g eingesetztem RAMEB

Polyrotaxan	Rührzeit [min]	Integrale aus dem Protonenspektrum						Ausbeute [g/ 100gCD]	Mw [kDa] PD	CD _{ges} [wt.%]
		Bereich in ppm								
		Multiplett, Zuordnung								
		7.24-6.90 m, H-1-H-5, Styrol	5.20-4.60 H-1', DMB-1,2	4.15-3.10 Methylgruppe am RAMEB (H-2'-H6', H-7'), H-11 Methylacrylat	2.70-2.25 DMB, Methylacrylat	2.25-1.10 H-12, H-15, H-16, H-17 DMB, DMB-1,2, H-9 Methylacrylat, H-8 Styrol	1.10-0.70 H-8 Methylacrylat, H-7 Styrol			
PR_9 PR_9*	5	2.89 3.80	5.63 4.40	78	34.41 40.15	264.07 306.40	13.86 10.97	8.68 7.94	26 2.97	8.6
PR_3	5	2.85	6.57	78	30.58	240.46	7.29	15.01	66 7.22	11.8
PR_16	5	2.78	6.32	78	24.76	170.21	7.22	9.97	32 4.42	16.7
PR_7	5	3.21	6.50	78	28.48	218.86	7.44	11.71	57 6.50	11.3
PR_17	5	2.36	6.74	78	26.93	217.71	6.72	10.78	48 5.90	14.5
PR_18	5	2.63	6.04	78	26.54	185.95	7.47	10.16	52 6.01	12.1

Ausbeute auf nicht umgefällte Polyrotaxane bezogen, Außer PR_9*, freies RAMEB wurde abgezogen, CD_{ges} freies und aufgefädelt

AAV 2: Ternäre Polyrotaxansynthese und Aufarbeitung mittels kalter ethanolisch/wässriger Lösung



Feed der Monomere: RAMEB:DMB:MA:Styrol, 1:2:2:0.1

Zu einer 50 wt.% RAMEB-Lösung in Wasser werden Styrol (dest.) und 5 ml (100 ml Ansatz) bis 25 mL Methanol (500 ml Reaktor, beide syn. Grad) gegeben. Anschließend wird Stickstoff über 1 h eingeleitet. Im Anschluss werden der Radikalstarter 2,2'-azobis[2-imidazolin-2-yl]propan) (VA044) in 1 ml (100 ml Ansatz) bzw. 5 ml (500 ml Reaktoransatz) dest. Wasser gelöst und ebenfalls 5 min mit Stickstoff entgast. Nach 1 h wird das System geschlossen. Zur Reaktionsmischung werden 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Methylacrylat, der Regler Dodecanthiol (0,1 mol % auf die Polymerkette, 5 min entgast) und der Starter VA044 dazugegeben (Rührzeit zwischen Monomeremulsion und Starter der Tabelle 54 entnehmen). Anschließend wurde die Temperatur auf 38.5 °C Innentemperatur eingestellt und die Reaktionsmischung für 48 h weitergerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Polyrotaxan-Wasser Gemisch zu kaltem Wasser mit 10 Vol.-% EtOH gegeben und für 20 min mit Stickstoff gespült. Nach der Filtration wird der Vorgang noch zweimal wiederholt. Das gefällte Polyrotaxan wird im Anschluss für 3 d im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet, in Chloroform gelöst und nach Einengen des Chloroforms wurde THF hinzugegeben und anschließend im Vakuum getrocknet.

Tabelle 53: Einwaagen zu den Polyrotaxanansätzen mit wässriger ethanolischer Aufarbeitung

Polyrotaxan	RAMEB g mmol	DMB ml mmol	MA ml mmol	Styrol ml mmol	CTA ml mmol	Initiator g mmol
PR_20*	94.43	8.2	6.5	0.36	CCl ₄	0.14
100 mL	36	72	72	3.6	0.036	0.43
					0.16	
PR_19*	236.61	29.60	33	1.7	CCl ₄	0.7
500 mL		360.3	364.2	18.1	0.07	2.17
					0.7	
PR_11*	236.15	29.60	33	1.7	Dodecanthiol	0.7
500 mL	180.1	360.3	364.2	18.1	0.18	2.17
					0.8	
PR_12*	236.15	41	33	1.7	Dodecanthiol	0.7
500 mL	180.1	360.3	364.2	18.1	0.18	2.17
					0.8	
PR_13*	234.97	41	33	1.7	Dodecanthiol	0.7
500 mL	179.2	360.3	364.2	18.1	0.18 ml	2.17
					0.8	

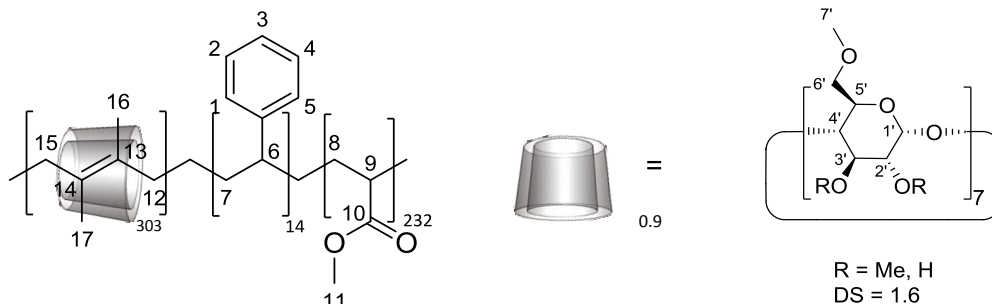
Tabelle 54: Übersicht der Zeit zwischen dem Rühren aller Monomere/CTA und Zugabe Startermengezugabe, Integrale dem Protonenspektrum bei 300 MHz in CDCl₃ entnommen und die Ausbeute des gelösten Anteils des Polyrotaxans auf 100 g eingesetztem RAMEB

Polyrotaxan	Rührzeit [min]	Integrale aus dem Protonenspektrum						Ausbeute* [g/ 100gCD]	Polymerisationsgrad der Monomere m,n,o,p* P _{ges}	Mw [kDa] PD
		Bereich in ppm								
		Multipllett, Zuordnung								
		7.24- 6.90 m, H-1- H-5, Styrol	5.20- 4.60 H-1', DMB- 1,2	4.15-3.10 Methylgruppe am RAMEB (H-2'-H6', H- 7'), H-11 Methylacrylat	2.70-2.25 DMB, Methylacrylat	2.25-1.10 H-12, H-15, H- 16, H-17 DMB, DMB-1,2, H-9 Methylacrylat, H-8 Styrol	1.10-0.70 H-8 Methylacrylat, H-7 Styrol			
PR_20	5	4.33	5.01	78	39.32	299.29	11.31	10.6	/ ^{*1}	54 7.2
PR_19*	5	4.58	4.87	78	37.19	290.70	14.7	13.1	419,17,378,2.8 812 [#]	72 8.1
PR_11*	5	2.92	5.26	78	36.95	261.83	7.3	8.5	147, 4, 134, 0.6 285 [#]	26 2.9
PR_12*	5	2.82	5.24	78	35.46	248.93	7.11	8.5	117, 3, 110, 0.7 230 [#]	21 2.3
PR_13*	30	3.39	5.15	78	38.86	291.23	8.95	11.0	343, 9, 298, 0.8 650 [#]	57 7.0

*Polymerisationsgrad der Monomer: m DMB, n Styrol, o MA, p RAMEB, *¹: keine Multikomponentenanalyse vorhanden, DMB : Dimethylbutadien, MA Methylacrylat, Sty Styrol, [#]P_{ges} ohne RAMEB

6.9.3. Diskontinuierlicher Betrieb - 1.2L Reaktor

PR_1*



Zu 1133.52 g einer 50 wt.% RAMEB-Lösung in Wasser (432.3 mmol) werden 5 ml destilliertes Styrol und 60 ml Methanol (syn. grad) gegeben. Stickstoff wird eine Stunde so eingeleitet, dass die Lösung nicht überschäumt, aber leicht blubbert. Der Starter 2,2'-azobis[2-imidazolin-2-yl]propan (VA044, 1.68 g, 5.20 mmol) wird in der Zwischenzeit in dest. Wasser gelöst und ebenfalls 5 min mit Stickstoff entgast.

Nach einer Stunde wird das System geschlossen. Zur Reaktionsmischung werden 99.6 ml (71.91 g, 875.4 mmol) 2,3, Dimethyl-1,3-butadien, 79.56 ml (75.58 g, 877.9 mmol) Methylacrylat, 0.43 ml Regler Dodecanthiol (0.37 g, 1.8 mmol, 5 min entgast) und der gelöste Starter VA044 über Spritzen dazugegeben und das System wird wieder geschlossen.

Nach 46 h Rühren im geschlossenen Reaktor mit 2.5 bar Stickstoffgedruck bei 38.5 °C Innentemperatur wurde das Polyrotaxan Wasser Gemisch zu kaltem Wasser mit 10 vol% EtOH gegeben und für 20 min mit Stickstoff gespült. Nach der Filtration wurde das Rotaxan erneut in kaltes Wasser mit 10 vol% EtOH gegeben und erneut für 20 min mit Stickstoff gespült. Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Das nasse Polyrotaxan wurde für 24 h im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet. Im Anschluss wurde das Polyrotaxan in 400 mL Chloroform gelöst und filtriert. Nach Einengen des Chloroforms wurde Tetrahydrofuran hinzugegeben um das Polyrotaxan im Hochvakuum aufzuschäumen. Es wurden 77 g an Rohprodukt Polyrotaxan **PR_1** erhalten.

Das Rotaxan wurde danach erneut in 400 mL Tetrahydrofuran gelöst und in Wasser gefällt um die Menge an freiem RAMEB zu verringern. Das Polyrotaxan wurde im Anschluss bei RT im Vakuum für 48 h getrocknet. Es wurde ein weisser, gummiartiger Feststoff (**PR_1***) erhalten.

Ausbeute: 66.7 g (11.78 g / 100 g RAMEB, Restmenge an freiem RAMEB 3.99 wt.% wurden dabei abgezogen)

Spezifischer Drehwert (Chloroform, ohne freies RAMEB) : $\alpha_D = 3.25 \text{ mL} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$

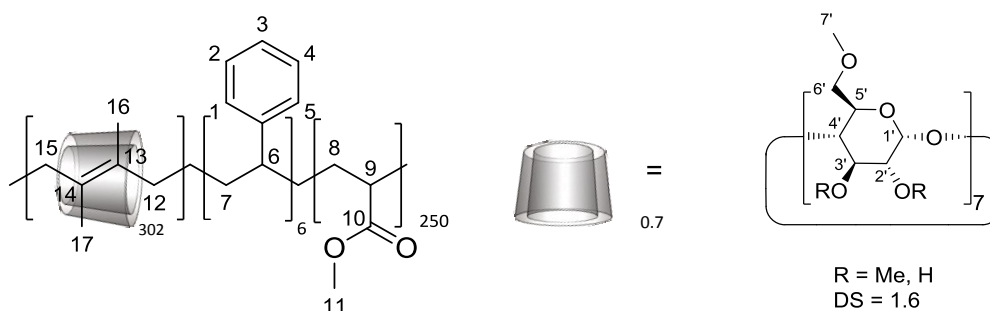
δ (CDCl₃, 400 MHz) = 7.24-6.9 (m, 3.66 H, H-1-H-5 Styrol), 5.2 – 4.6 (m, 5.40 H, H-1', DMB-1,2), 4.15 – 3.10 (m, 78 H, Methylgruppe am RAMEB (H-2'-H6', H-7'), H-11 Methylacrylat), 2.7 – 2.25 (m, 34.87 H, DMB, Methylacrylat), 2.25 – 1.10 (m, 266.85 H, H-12, H-15, H-16, H-17 DMB, DMB-1,2, H-9 Methylacrylat, H-6 Styrol), 1.10 - 0.70 (m, 7.90 H, H-8 Methylacrylat, H-7 Styrol) ppm.

Polyrotaxan	CTA CTA/mono in [%]	Feed auf Ansatz CD/DMB/ MA/Sty	Produkt- verhältnis CD/DMB/ MA/Sty	M _{prx} [kDa]	M _p [kDa]	Y* [g/ 100gCD]	w CD	N CD	N CD'	W Sty
PR_1*	DDT 4.64x10 ⁻³	125:16:17:1	0.9:17:14:1	48	44	11.8	2.4	2.7	0.9	6.9

DMB : Dimethylbutadien, MA Methylacrylat, Sty Styrol, DDT Dodecanthiol, M_{prx} Molekular Gewicht des Polyrotaxans mit freiem und aufgefädeltem RAMEB, M_p Molekular Gewicht des Backbones ohne CD, Y Gesamtausbeute an umgefällten PRx ohne freies RAMEB in g pro 100 g RAMEB, w CD Gewichtsanteil des aufgefädelten RAMEBs (ohne freies RAMEB) in wt.%, N CD Gesamtgehalt an Ringen pro Kette (mit freiem RAMEB) in wt.%, N CD' Gesamtgehalt an Ringen pro Kette (ohne freies RAMEB), w Sty Gewichtsanteil Styrol über die GPC bestimmt in wt. %, Abk. * bedeutet umgefälltes PR

6.9.4. Diskontinuierlicher Betrieb mit kontinuierliche Styrolzugabe – 1.2 L Reaktor

PR_14*



Zu 1133.52 g einer 50 wt.% RAMEB-Lösung in Wasser (432.3 mmol) werden zunächst 1.7 ml destilliertes Styrol und 60 ml Methanol (syn. grad) gegeben. Stickstoff wird eine Stunde so eingeleitet, dass die Lösung nicht überschäumt, aber leicht blubbert. Der Starter VA044 (2,2'-azobis[2-imidazolin-2-yl]propan) (1.68 g, 5.20 mmol) wird in der Zwischenzeit in dest. Wasser gelöst und ebenfalls 5 min mit Stickstoff entgast.

Nach einer Stunde wird das System geschlossen. Zur Reaktionsmischung werden 99.6 ml (71.91 g, 875.4 mmol) 2,3, Dimethyl-1,3-butadien, 79.56 ml (75.58 g, 877.9 mmol) Methylacrylat, 0.43 ml Regler Dodecanthiol (0.37 g, 1.8 mmol, 5 min entgast) und der gelöste Starter VA044 über Spritzen dazugegeben und das System wird wieder geschlossen.

Nach 17 h wird die Restmenge an Styrol mit 0.2 ml/h kontinuierlich hinzugegeben, so dass die Endmenge an Styrol 5 ml (4.53 g, 43.5 mmol) beträgt.

Nach 46 h Rühren im geschlossenen Reaktor mit 2.5 bar Stickstoffgedruck bei 38.5 °C Innentemperatur wurde das Polyrotaxan Wasser Gemisch zu kaltem Wasser mit 10 vol% EtOH gegeben (2 L Volumen) und für 20 min mit Stickstoff gespült. Nach der Filtration wurde das Rotaxan erneut in kaltes Wasser mit 10 vol% EtOH gegeben und erneut für 20 min mit Stickstoff gespült. Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Das nasse Polyrotaxan wurde für 24 h im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet. Im Anschluss wurde das Polyrotaxan in 500 mL Chloroform gelöst und filtriert. Nach Einengen des Chloroforms wurden 330 mL Tetrahydrofuran

hinzugegeben um das Polyrotaxan im Hochvakuum aufzuschäumen. Es wurden 77 g an Rohprodukt Polyrotaxan **PR 14** erhalten.

Das Rotaxan wurde danach erneut in 300 mL Tetrahydrofuran gelöst und in Wasser gefällt um die Menge an freiem RAMEB zu verringern. Das Polyrotaxan wurde im Anschluss bei RT im Vakuum für 48 h getrocknet. Es wurde ein weißer, gummiartiger Feststoff (**PR 14***) erhalten.

Spezifischer Drehwert (Chloroform, ohne freies RAMEB) : $\alpha_D = 2.41 \text{ mL} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$

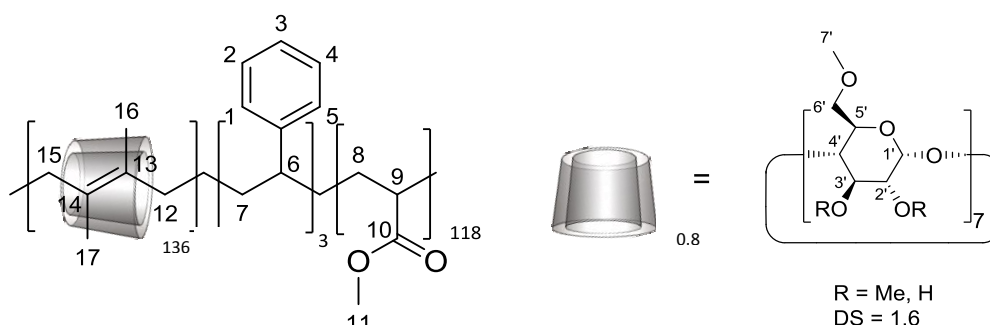
Ausbeute: 59 g (10.41 g / 100 g RAMEB, Restmenge an freiem RAMEB 13.4 wt.% wurden dabei abgezogen)

δ (CDCl₃, 400 MHz) = 7.24-6.9 (m, 1.87 H, H-1-H-5 Styrol), 5.2 – 4.6 (m, 6.95 H, H-1', DMB-1,2), 4.15 – 3.10 (m, 78 H, Methylgruppe am RAMEB (H-2'-H6', H-7')), H-11 Methylacrylat), 2.7 – 2.25 (m, 26.29 H, DMB, Methylacrylat), 2.25 – 1.10 (m, 200.82 H, H-12, H-15, H-16, H-17 DMB, DMB-1,2, H-9 Methylacrylat, H-6 Styrol), 1.10 - 0.70 (m, 5.24 H, H-8 Methylacrylat, H-7 Styrol) ppm.

PRx	CTA	Feed auf	Produkt-	M _{prx}	M _p	Ausbeute	w	N	N	w
	CTA/mono	CD/DMB/ MA/Sty	CD/DMB/ MA/Sty			[g/ 100g CD]				
PR_ 14*	Dode 4.64x10 ⁻⁵	125:16:17:1	1.6:43:38:1	48	47	10.41	1.9	5.6	0.7	3.0

DMB : Dimethylbutadien, MA Methylacrylat, Sty Styrol, M_{prx} Molekular Gewicht des Polyrotaxans mit freiem und aufgefädeltem RAMEB, M_p Molekular Gewicht des Backbones ohne CD, Y Gesamtausbeute an umgefällten PRx ohne freies RAMEB in g pro 100 g RAMEB, w CD Gewichtsanteil des aufgefädelten RAMEBs (ohne freies RAMEB), N CD Gesamtgehalt an Ringen pro Kette (mit freiem RAMEB), N CD' Gesamtgehalt an Ringen pro Kette (ohne freies RAMEB), Abk. * bedeutet umgefälltes PR, **PR 14*** kontinuierliche Zugabe an Styrol

PR_15*



Zu 1133.52 g einer 50 wt.% RAMEB-Lösung in Wasser (432 mmol) werden zunächst 3.3 ml destilliertes Styrol und 60 ml Methanol (syn. grad) gegeben. Stickstoff wird eine Stunde so eingeleitet, dass die Lösung nicht überschäumt, aber leicht blubbert. Der Starter VA044 (2,2'-azobis[2-imidazolin-2-yl]propan) (2.52 g, 7.80 mmol) wird in der Zwischenzeit in dest. Wasser gelöst und ebenfalls 5 min mit Stickstoff entgast.

Nach einer Stunde wird das System geschlossen. Zur Reaktionsmischung werden 149.18 ml (107.71 g, 1311.1 mmol) 2,3, Dimethyl-1,3-butadien, 121.42 ml (115.35 g, 1339.9 mmol) Methylacrylat, 0.67 ml Regler Dodecanthiol (0.57 g, 2.8 mmol, 5 min entgast) und der gelöste Starter VA044 über Spritzen dazugegeben und das System wird wieder geschlossen.

Über insgesamt 42 h wird die Restmenge von 7 mL an Styrol mit 2 ml/h kontinuierlich hinzugegeben, so dass die Endmenge an Styrol 10 ml (9.07 g, 87.1 mmol) beträgt.

Nach 43.5 h Rühren im geschlossenen Reaktor mit 2.5 bar Stickstoffgedruck bei 38.5 °C wurde das Polyrotaxan Wasser Gemisch zu kaltem Wasser mit 10 vol% EtOH gegeben und für 20 min mit Stickstoff gespült. Nach der Filtration wurde das Rotaxan erneut in kaltes Wasser mit 10 vol% EtOH gegeben (2 L Volumen) und erneut für 20 min mit Stickstoff gespült. Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Das nasse Polyrotaxan wurde für 24 h im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet. Im Anschluss wurde das Polyrotaxan in 400 mL Chloroform gelöst und filtriert. Nach Einengen des Chloroforms wurde Tetrahydrofuran hinzugegeben um das Polyrotaxan im Hochvakuum aufzuschäumen. Es wurden 104.1 g an dem Polyrotaxanrohprodukt **PR_15** erhalten. Das Rotaxan wurde danach erneut in 330 mL Tetrahydrofuran gelöst und in Wasser gefällt um die Menge an freiem RAMEB zu verringern. Das Polyrotaxan wurde im Anschluss bei RT im Vakuum für 48 h getrocknet. Es wurden 70.57 g an weissem, gummiartigen Feststoff Polyrotaxan **PR_15*** erhalten (Restmenge an freiem RAMEB 10.2 wt.% ist dabei abgezogen).

Spezifischer Drehwert (Chloroform, ohne freies RAMEB) : $\alpha_D = 5.73 \text{ mL} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$

δ (CDCl_3 , 400 MHz) = 7.24-6.9 (m, 1.97 H, H-1-H-5, Styrol), 5.2 – 4.6 (m, 6.66 H, H-1', DMB-1,2), 4.15 – 3.10 (m, 78 H, Methylgruppe am RAMEB (H-2'-H6', H-7'), H-11 Methylacrylat), 2.7 – 2.25 (m, 26.7 H, DMB, Methylacrylat), 2.25 – 1.10 (m, 197.72 H, H-12, H-15, H-16, H-17 DMB, DMB-1,2, H-9 Methylacrylat, H-6 Styrol), 1.10 - 0.70 (m, 5.62 H, H-8 Methylacrylat, H-7 Styrol) ppm.

PRx	CTA CTA/mono	Feed auf Ansatz CD/DMB/ MA/Sty	Produkt verhältnis CD/DMB/ MA/Sty	M_{prx} [kDa]	M_p [kDa]	Y [g/ 100g CD]	w CD	N CD	N CD'	w Sty
PR_15*	DDT 2.35×10^{-5}	62.5:12:13:1	3.8:41:38:1	23	22	12.45	4.5	2.5	0.8	2.4

DMB : Dimethylbutadien, MA Methylacrylat, Sty Styrol, M_{prx} Molekular Gewicht des Polyrotaxans mit freiem und aufgefädelttem RAMEB, M_p Molekular Gewicht des Backbones ohne CD, Y Gesamtausbeute an umgefällten PRx ohne freies RAMEB in g pro 100 g RAMEB, w CD Gewichtsanteil des aufgefädelten RAMEBs (ohne freies RAMEB), N CD Gesamtgehalt an Ringen pro Kette (mit freiem RAMEB), N CD' Gesamtgehalt an Ringen pro Kette (ohne freies RAMEB), Produktverhältnis ohne freies RAMEB, Abk. * bedeutet umgefälltes Polyrotaxan

6.10. Herstellung der modifizierten Nanopartikel

GPTES-NP1 und 2

Zu 2.5 ml (3.085 g SiO₂) MIBK-ST Dispersion (von Nissan Chemicals, Organosilicasol™) wurden 1.61 ml GPTES ((3-Glycidyloxypropyl)triethoxysilan) gegeben und für 4 d bei 40 °C gerührt. Die erhaltene Dispersion wurde ohne weitere Aufarbeitung für die Herstellung der Komposite eingesetzt.

7. Spektrenanhang

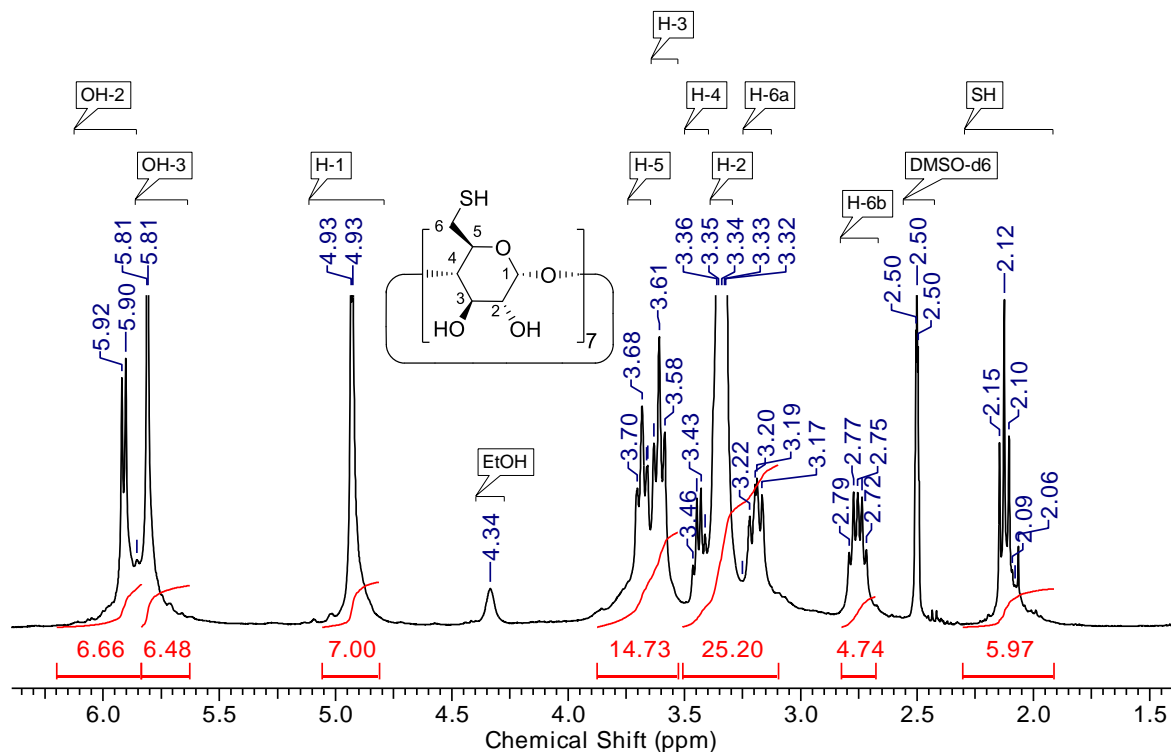


Abbildung 103: ¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆, 400 MHz) von Verbindung 3.

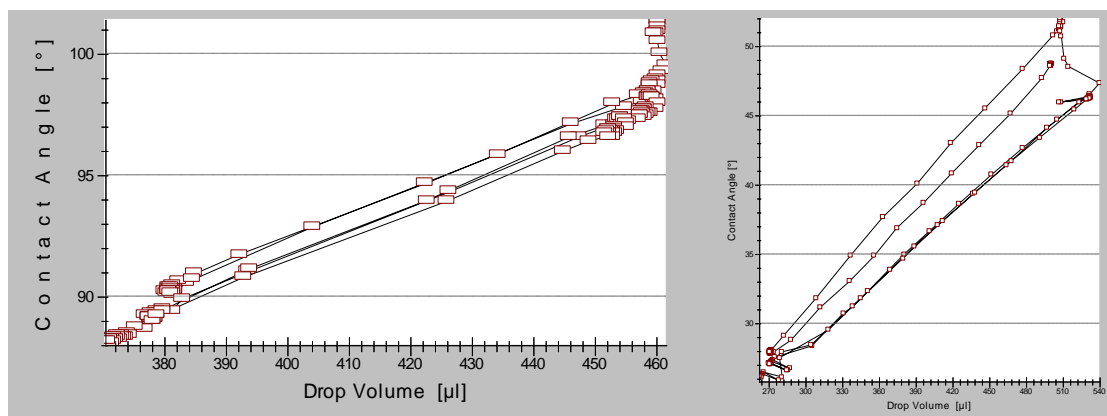


Abbildung 104: Dynamischer Kontaktwinkel von links Cu nach polieren/ohne Behandlung und rechts Cu nach 3 in DMF, gegen Wasser.

Spektrenanhang

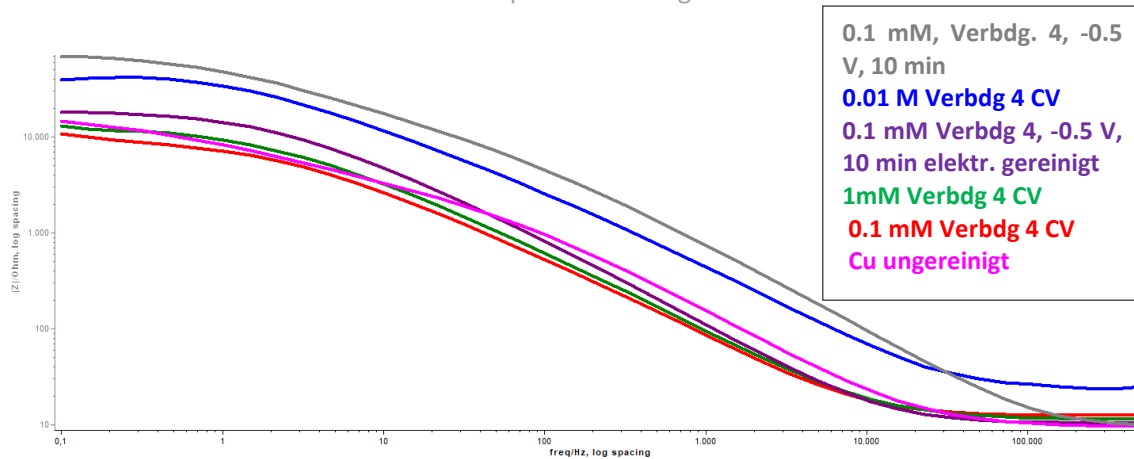


Abbildung 105: Bode-Diagramm der mit Disulfid 4 beschichteten Kupferdrähte, 1 MHz, 50 mHz, 10 mV Amplitude; Lösung: 3.5 wt.% NaCl.

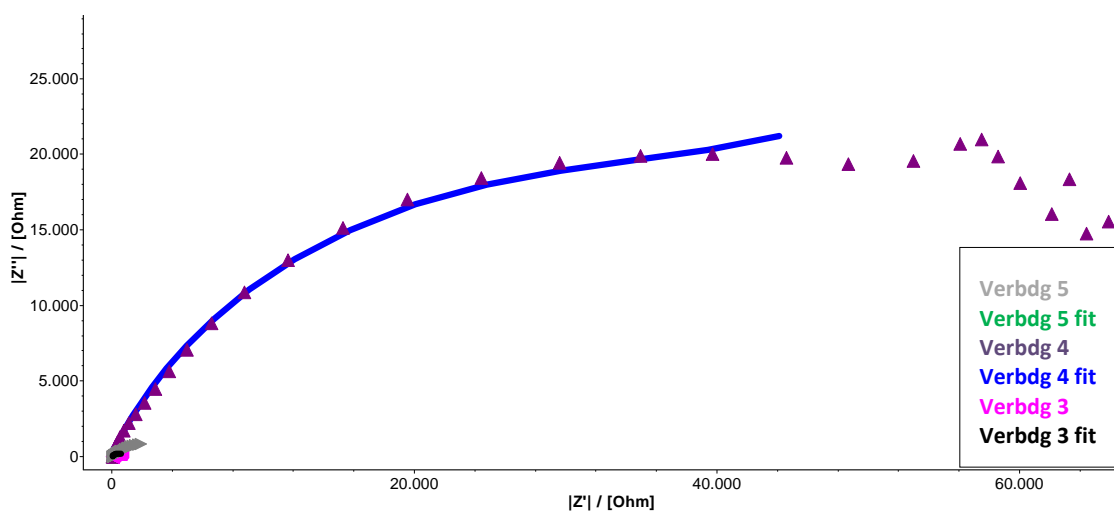


Abbildung 106: NYQUIST-Plot der beschichteten Kupferplatten mit Fit nach Kwok.

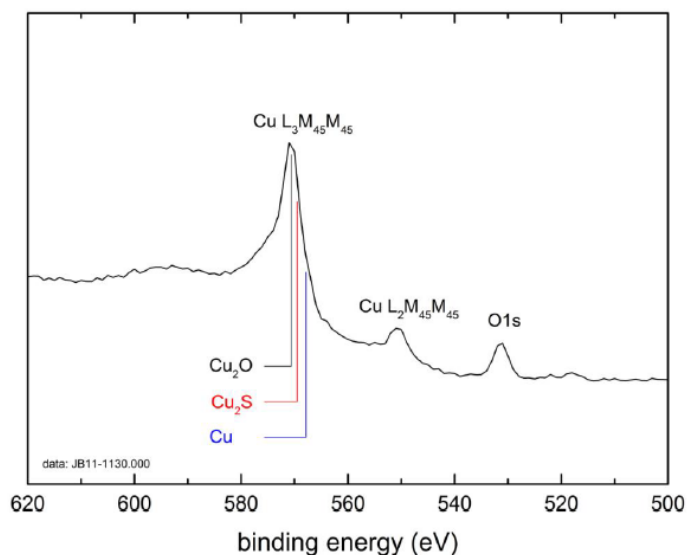


Abbildung 107: Cu- LMM Auger Linien, Kupferprobe nach 24 h SAM (Cu-Scheibe 2), Kupfersubstrat besteht aus Cu_2O , Cu und Cu_2S .

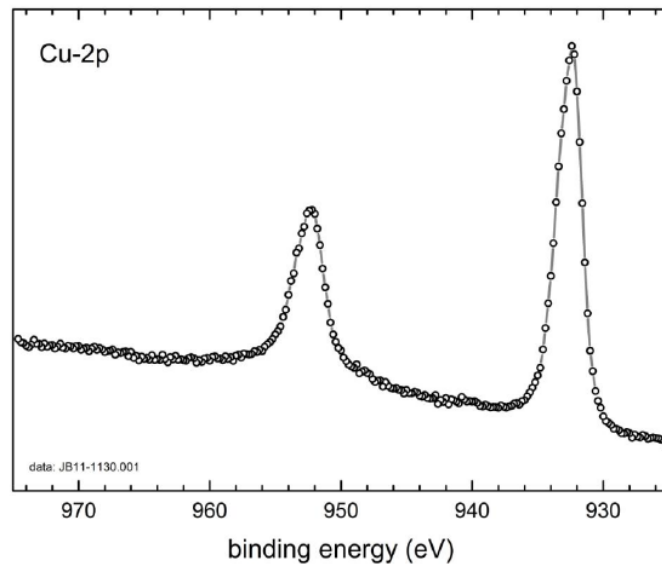


Abbildung 108: Cu-2P Sepktrum der 24 h SAM Probe (Cu-Scheibe 2).

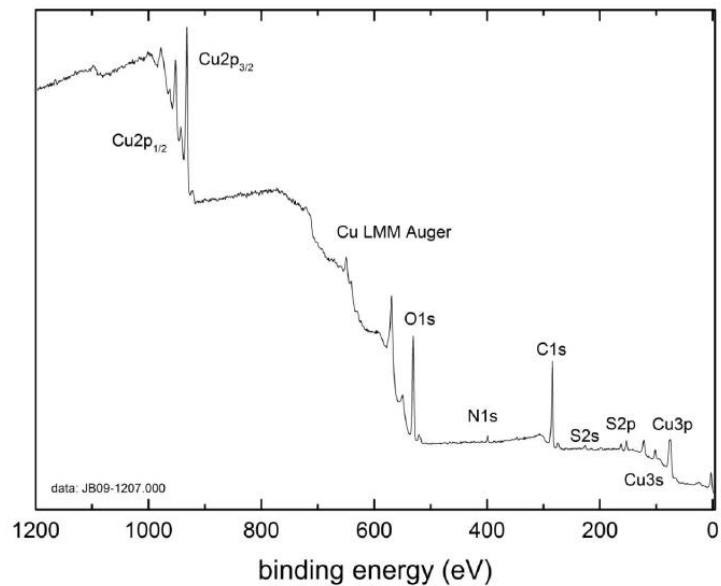


Abbildung 109: Stöchiometrie auf der Kupferoberfläche von Cu-Scheibe 1, SAM nach 10 min.

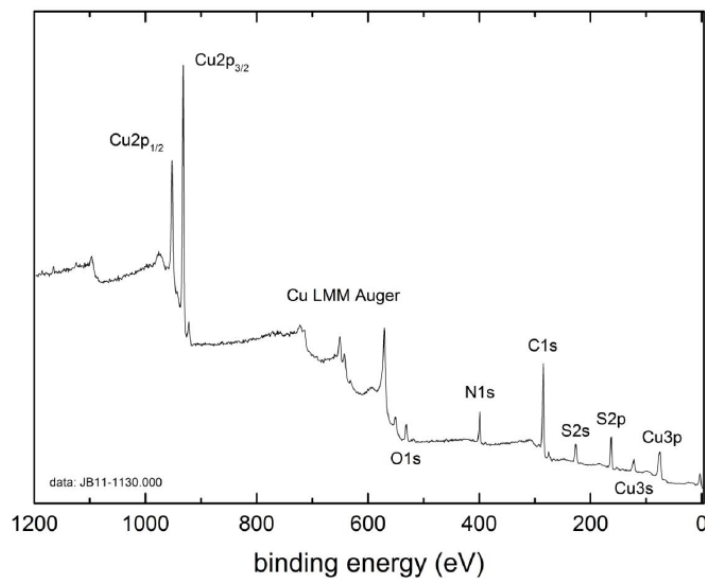


Abbildung 110: Stöchiometrie auf der Kupferoberfläche von Cu-Scheibe 2, SAM nach 24 h.

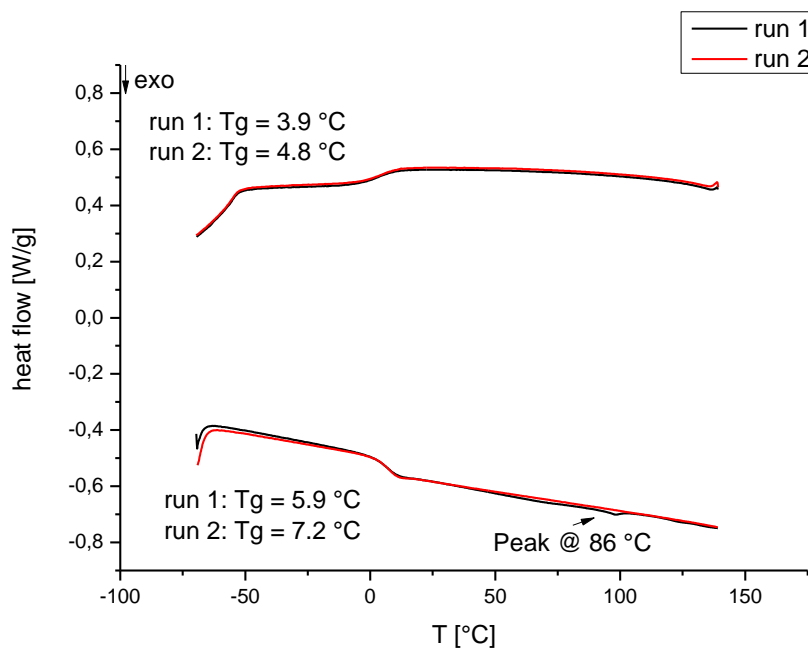


Abbildung 111: DSC von PR_1*, Aufheiz- und Abkühlphasen (run 1 und run 2) dargestellt.

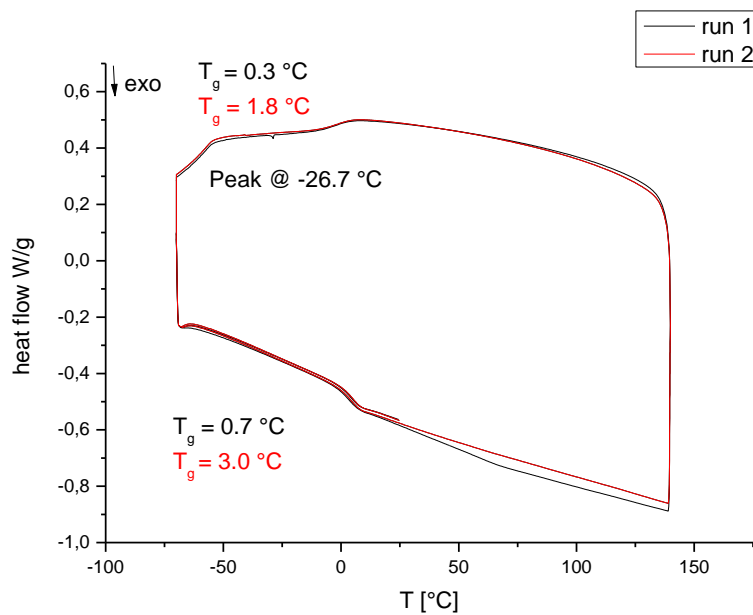


Abbildung 112: DSC von PR_14*, Aufheiz- und Abkühlphasen (run 1 und run 2) dargestellt.

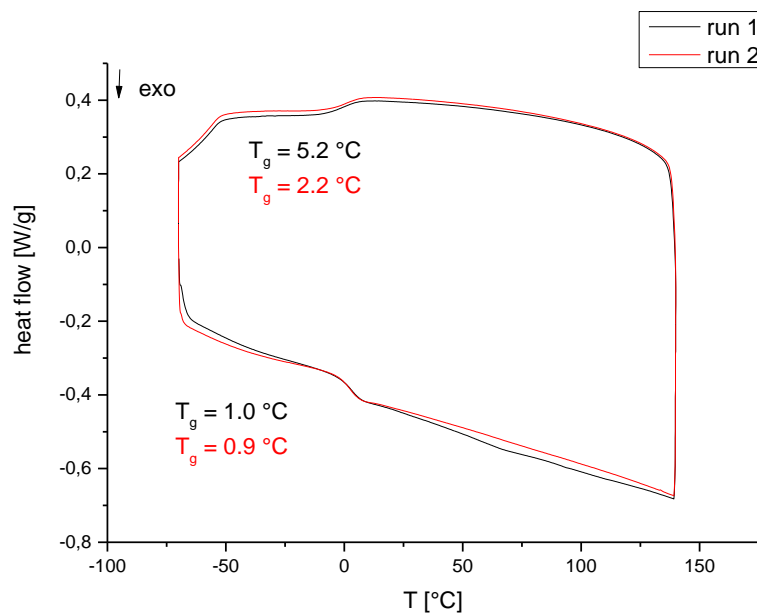


Abbildung 113: DSC von PR_15*, Aufheiz- und Abkühlphasen (run 1 und run 2) dargestellt.

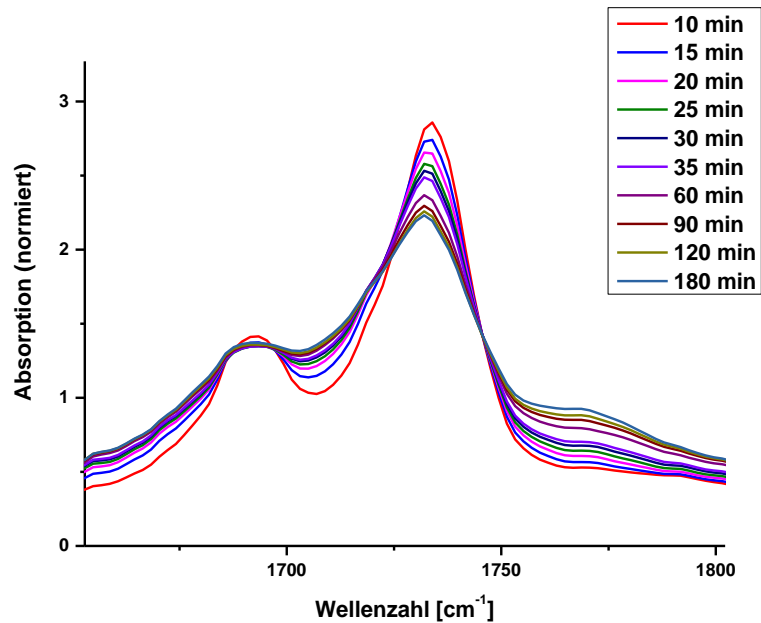


Abbildung 114: FT-IR-Spektrum: PR_Schicht5, PR_19*, 5 % MIBK-ST-Partikel, Desmodur® N3900 3:1 (OH:NCO), 3 h bei 120 °C, ATR-Kristall, Urethanbande.

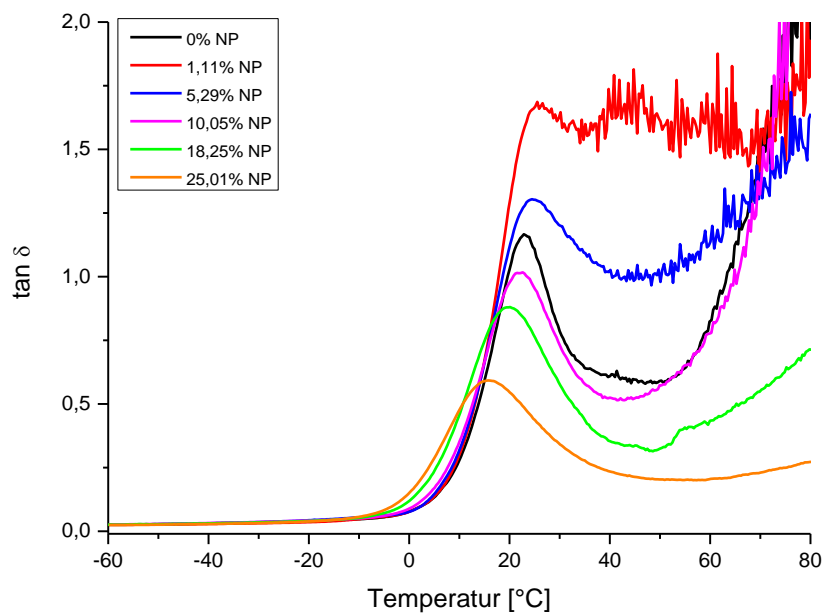


Abbildung 115: DMTA: tan d PR_13* @ 10 Hz, -60 – 100°C, 1 µm Amplitude.

8. Abkürzungsverzeichnis

AFM Rasterelektronenmikroskopie	mm Millimeter
BA Butylacetat	MIBK Methylisobutylketon
°C Grad Celsius	MIBK-ST Silika-Nanopartikel von Nissan Chemicals
CD Cyclodextrin	MPa Megapascal
CB₄ Tetrabromkohlenstoff	MPA Methoxypropylacetat
CCl₄ Tetrachlorkohlenstoff	N Newton
DDT Dodecanthiol	NC Nanokomposit
DMAP 4-(Dimethylamino)-pyridin	NCO Isocyanat-Gruppe
DMTA Dynamisch Mechanische Thermo-Analyse	NP Nanopartikel
DSC Differential Scanning Calorimetry	nm Nanometer
E Electrode Potential, Spannung	OH Hydroxylgruppe
E Elastizitäts-Modul	PD Polydispersität
eV Elektronenvolt	PR/PRx Polyrotaxan
FRP freie radikalische Polymerisation	PU Polyurethan
g Gramm	RAMEB randomly-methylated β-Cyclodextrin
GPC Gel-Permeations-Chromatographie	s Sekunde
GPTES (3-Glycidylxypropyl)triethoxysilan	t Zeit
h Stunde	T_g Glasübergangstemperatur
HDMI Hexamethyldiisocyanat	TEM Transmissionselektronenmikroskopie
IR Infrarot	THF Tetrahydrofuran

K Kelvin

VA044 2,2'-azobis[2''-(2'''-imidazolin-2'''-yl)propan]
dihydrochlorid

µm Mikrometer

wt.% Gewichtsprozent

9. Substanzbezeichnung

Schwefelverbindungen und Polyrotaxane

Kürzel	Verbindung	Kürzel	Verbindung
HD325	1	PR_abt_170301	PR_7
Bru002	2	PR_bru003	PR_8
Bru007	3	PR_bru004	PR_9
Bru009	4	PR_bru006	PR_10
Bru018	5	PR_bru008a	PR_11
Bru021fr1	6	PR_bru008b	PR_12
Bru022fr1	7	PR_bru008	PR_13
Bru025	8	PR_bru008f	PR_14
MN01	9	PR_bru016	PR_15
PR_bru008e	PR_1	PR_abt_170207	PR_16
PR_abt_170509	PR_2	PR_abt_170404	PR_17
HD418d2	PR_3	PR_bru002	PR_18
PR_bru001	PR_4	PR_bru007	PR_19
PR_abt_170213	PR_5	PR_bru005_EtOH	PR_20
PR_abt_170627_hydro	PR_6a		
PR_abt_170627_EtOH	PR_6b		

Beschichtungen/Nanopartikel

Kürzel	Akronym	Kürzel	Akronym
PR-S-170331-bru-1-1	PR_Schicht1	PR-170403-bru3	PR_Schicht32
PR-S-170331-bru-2-1	PR_Schicht2	PR-171204-bru1	PR_Schicht33
PR-S-170328-bru-3-1	PR_Schicht3	PR-180111-bru1	PR_Schicht34
PR-S-170321-bru-2-2	PR_Schicht4	PR-S-170126-bru-3-1	PR_Schicht35
PR_171002_bru1	PR_Schicht5		
Bru030, bru030c	GPTES-NP 1 und 2		
PR-170131-bru-4	PR_Schicht6		
PR-170131-bru-3	PR_Schicht7		
PR-170213-bru-2	PR_Schicht8		
PR-1700804-bru-4-1	PR_Schicht9		
PR-170126-bru-2-5	PR_Schicht 10		
PR-170208-bru-2-3	PR_Schicht 11		
PR-170222-bru-1-2	PR_Schicht 12		
PR-170426-bru-1-1	PR_Schicht 13		
PR-170426-bru-1-2	PR_Schicht 14		
PR-170426-bru-1-3	PR_Schicht 15		
PR-170426-bru-1-4	PR_Schicht 16		
PR-170426-bru-2-1	PR_Schicht 17		
PR-170426-bru-2-2	PR_Schicht 18		
PR-170426-bru-2-3	PR_Schicht 19		
PR-170426-bru-2-4	PR_Schicht 20		
PR-170804-bru-4	PR_Schicht21		
PR-170804-bru-5	PR_Schicht22		
PR-170921-bru-1-1	PR_Schicht23		
PR-S-171214-bru-1	PR_Schicht24		
PR-S-171214-bru-1	PR_Schicht25		
PR-S-171121-bru-1	PR_Schicht26		
PR-S-171121-bru-2	PR_Schicht27		
PR-S-171127-bru-1	PR_Schicht28		
PR-S-171127-bru-2	PR_Schicht29		
PR-S-171127-bru-3	PR_Schicht30		
PR-170403-bru2	PR_Schicht31		

10. Literaturverzeichnis

- [1] R. W. Kates, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2011**, *108*, 19449–19450.
- [2] A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 19–26.
- [3] N. Bauer, J. Brunke, G. Kali, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 10084–10092.
- [4] R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 159–174.
- [5] M. Poliakov, P. Licence, *Nature* **2007**, *450*, 810–812.
- [6] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, **1998**.
- [7] T. Wiedmann, J. Minx, *Ecol. Econ. Res. Trends* **2008**, 1–11.
- [8] B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40*, 179–211.
- [9] V. K. Thakur, M. R. Kessler, *Polymer (Guildf)*. **2015**, *69*, 369–383.
- [10] J. A. Syrett, C. R. Becer, D. M. Haddleton, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 978–987.
- [11] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Nature* **2001**, *409*, 794–797.
- [12] X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, *295*, 1698–1702.
- [13] M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van Der Zwaag, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5424.
- [14] S. D. Bergman, F. Wudl, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 41–62.
- [15] D. Y. Wu, S. Meure, D. Solomon, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 479–522.
- [16] Prof. Dr. Tim A. Osswald, *Osswald, Menges Material Science of Polymers for Engineers*, **2010**.
- [17] T. F. A. De Greef, E. W. Meijer, *Nature* **2008**, *453*, 171–173.
- [18] B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. van der Rijt, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 874–878.
- [19] J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, E. W. Meijer, L. Brunsveld, J. K. L. Lowe, B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, *Science* **2002**, *278*, 1601–1604.
- [20] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, *451*, 977–980.
- [21] A. Eisenberg, B. Hird, R. B. Moore, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4098–4107.
- [22] J. S. Kim, H. S. Kim, Y. H. Nah, A. Eisenberg, *Polym. Bull.* **1998**, *41*, 609–614.
- [23] S. Burattini, H. M. Colquhoun, J. D. Fox, D. Friedmann, B. W. Greenland, P. J. F. Harris, W. Hayes, M. E. Mackay, S. J. Rowan, *Chem. Commun.* **2009**, *44*, 6717–6719.
- [24] M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, C.

- Weder, *Nature* **2011**, 472, 334–7.
- [25] J. B. Beck, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13922–13923.
- [26] D. Montarnal, P. Cordier, C. Soulié-Ziakovic, F. Tournilhac, L. Leibler, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, 46, 7925–7936.
- [27] A. V. Tobolsky, W. J. MacKnight, M. Takahashi, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 68, 787–790.
- [28] Y. Chujo, A. Naka, K. Sada, R. Nomura, T. Saegusa, *Macromolecules* **1993**, 26, 883–887.
- [29] J. Canadell, H. Goossens, B. Klumperman, *Macromolecules* **2011**, 44, 2536–2541.
- [30] X. X. Chen, F. Wudl, A. K. Mal, H. B. Shen, S. R. Nutt, *Macromolecules* **2003**, 36, 1802–1807.
- [31] S. Schäfer, G. Kickelbick, *Macromolecules* **2018**, 51, 6099–6110.
- [32] X. Fang, H. Zhang, Y. Chen, Y. Lin, Y. Xu, W. Weng, *Macromolecules* **2013**, 46, 6566–6574.
- [33] Y. Chen, Z. Guan, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 4885–4889.
- [34] Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 485–487.
- [35] T. Karino, M. Shibayama, K. Ito, *Phys. B (Amsterdam, Neth.)* **2006**, 385–386, 692–696.
- [36] Y. Noda, Y. Hayashi, K. Ito, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, 40509.
- [37] J. Araki, T. Kataoka, K. Ito, *Soft Matter* **2008**, 4, 245–249.
- [38] W. Tang, S. C. Ng, *Nat. Protoc.* **2008**, 3, 691–697.
- [39] N. Kanaka Durga Devi, A. Prameela Rani, M. Muneer Aved, K. SaiKumar, J. Kaushik, V. Sowjanya, *Pharmacophore* **2010**, 1, 155–165.
- [40] H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, 19, 843–945.
- [41] Y. Liu, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9150–9151.
- [42] O. Lukin, F. Vogtle, *Angew. Chemie-international Ed.* **2005**, 44, 1456–1477.
- [43] J. C. Chambron, V. Heitz, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12378–12384.
- [44] G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chemie, Int. Ed. English* **1992**, 31, 197–199.
- [45] A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1992**, 356, 325–327.
- [46] G. Wenz, B.-H. B.-H. Han, A. Müller, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 782–817.
- [47] G. Kali, H. Eisenbarth, G. Wenz, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, 37, 67–72.
- [48] J. Hilschmann, G. Kali, G. Wenz, *Macromolecules* **2017**, 50, 1312–1318.
- [49] G. Markert, *Die Angew. Makromol. Chemie* **1998**, 123/124, 285–306.
- [50] T. Michishita, Y. Takashima, A. Harada, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1159–1162.
- [51] G. M. Whitesides, *Science* **2002**, 295, 2418–2422.
- [52] L. Ma, M. Jia, N. Na, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2012**, 23, 1271–1278.

- [53] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.
- [54] M. A. Neouze, U. Schubert, *Monatshefte für Chemie* **2008**, *139*, 183–195.
- [55] G. Wenz, D. F. Petri, S. W. Choi, *Polymere Metallbeschichtung*, **1999**.
- [56] L. H. Dubois, G. R. Nuzzo, *Annu. Rev. Chem.* **1992**, *43*, 437–463.
- [57] M. T. Rojas, R. Koniger, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 336–343.
- [58] M. Weisser, G. Nelles, P. Wohlfart, G. Wenz, S. Mittler-Neher, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17893–17900.
- [59] G. Nelles, M. Weisser, R. Back, P. Wohlfart, G. Wenz, S. Mittler-Neher, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5039–5046.
- [60] Y. R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, **2007**.
- [61] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–257.
- [62] R. C. Thomas, L. Sun, R. M. Crooks, A. J. Ricco, *Langmuir* **1991**, *7*, 620–622.
- [63] E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, D. L. Allara, M. D. Porter, *Langmuir* **1988**, *4*, 365–385.
- [64] A. Maho, J. Denayer, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3954–3962.
- [65] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321–335.
- [66] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–257.
- [67] G. Wenz, S. Choi, M. Bruns, T. Schimmel, H. Beyer, D. F. Siqueira Petri, *Polymer (Guildf)*. **1999**, *40*, 1593–1601.
- [68] Y. Maeda, H. Kitano, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 487–488.
- [69] N. Lala, S. P. Lalbegi, M. Sastry, *Langmuir* **2001**, *17*, 3766–3768.
- [70] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321–335.
- [71] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152–7167.
- [72] J. Denayer, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 2017–2021.
- [73] W. Paik, S. Eu, K. Lee, S. Chon, *Langmuir* **2000**, *16*, 10198–10205.
- [74] S. C. T. Kwok, F. Ciucci, M. M. F. Yuen, *Electrochim. Acta* **2014**, *121*, 57–63.
- [75] H. Ron, I. Rubinstein, V. Reho, R. V July, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13444–13452.
- [76] L. Raehm, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, C. Hamann, S. Palacin, J. P. Bourgoïn, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2153–2162.
- [77] Z. Petrovic, J. Harvey, S. Omanovic, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6590–6593.

- [78] J. Defaye, K. Chmurski, J. Defaye, *Supramol. Chem.* **2000**, *12*, 221–224.
- [79] A. Kuzuya, T. Ohnishi, T. Wasano, S. Nagaoka, J. Sumaoka, T. Ihara, A. Jyo, M. Komiyama, *Bioconjug. Chem.* **2009**, *20*, 1643–1649.
- [80] A. J. van der Vlies, C. P. O’Neil, U. Hasegawa, N. Hammond, J. A. Hubbell, *Bioconjug. Chem.* **2010**, *21*, 653–662.
- [81] Lei, Xiang, Thang, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2038–2046.
- [82] Rekando, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 237.
- [83] S. Park, M. N. Yousaf, C. Hill, C. Hill, N. Carolina, *Langmuir* **2008**, *24*, 6201–6207.
- [84] M. Fang, S. Baldelli, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1454–1460.
- [85] S. Lee, J. Anzai, T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1991**, *64*, 2019–2021.
- [86] D. H. R. BARTON, R. H. HESSE, A. C. O’SULLIVAN, M. M. PECHET, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6697–6702.
- [87] Y. Liu, Y. Yan, A. M. Herring, B. Zhang, J. Wang, S. Gu, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12683–12685.
- [88] M. Nadig, *Projektarbeit: Synthese Zweier Disulfidverbindungen Zur Ausbildung von Self - Assembly Monolayers Auf Kupfer*, **2018**.
- [89] W. Liu, Y. Zhang, X. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4973–4980.
- [90] B. L. L. Bozna, J. Blass, M. Albrecht, F. Hausen, G. Wenz, R. Bennewitz, *Langmuir* **2015**, *31*, 10708–16.
- [91] Y. Pan, Y. Wen, L. Xue, X. Guo, H. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3532–3538.
- [92] M. W. J. Beulen, J. Bügler, B. Lammerink, F. A. J. Geurts, E. M. E. F. Biemond, K. G. C. van Leerdam, F. C. J. M. van Veggel, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Langmuir* **1998**, *14*, 6424–6429.
- [93] M. W. J. Beulen, J. Bügler, M. R. De Jong, B. Lammerink, J. Huskens, H. Schönherr, G. J. Vancso, B. A. Boukamp, H. Wieder, A. Offenhäuser, et al., *Chem. - A Eur. J.* **2000**, *6*, 1176–1183.
- [94] B. V. Appa Rao, M. Narsihma Reddy, *Arab. J. Chem.* **2014**, DOI 10.1016/j.arabjc.2013.12.026.
- [95] C. M. Whelan, M. Kinsella, H. M. Ho, K. Maex, *J. Electron. Mater.* **2004**, *33*, 1005–1011.
- [96] V. S. Dilimon, G. Fonder, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18202–18207.
- [97] E. M. M. Del Valle, *Process Biochem.* **2004**, *39*, 1033–1046.
- [98] F. Müller, C. Zeitz, H. Mantz, K. H. Ehses, F. Soldera, J. Schmauch, M. Hannig, S. Hüfner, K. Jacobs, *Langmuir* **2010**, *26*, 18750–18759.
- [99] G. Beamson, D. Briggs, *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, 220.
- [100] V. S. Dilimon, J. Denayer, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Langmuir* **2012**, *28*, 6857–6865.
- [101] A. Pizzi, K. L. Mittal, *Handbook of Adhesive Technology*, **2003**.
- [102] M. Morton, W. E. Gibbs, *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **1963**, *1*, 2679–2695.

- [103] M. Kidowaki, T. Nakajima, J. Araki, A. Inomata, H. Ishibashi, K. Ito, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6859–6862.
- [104] M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5395–5400.
- [105] S. Fourmentin, A. Ciobanu, D. Landy, G. Wenz, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1185–1191.
- [106] W. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2064–2069.
- [107] I. Barudio, J. Guillot, C. Fevotte, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1998**, *36*, 157–168.
- [108] B. C. Y. Whang, G. Lichti, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1980**, *18*, 711–716.
- [109] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry, Chap. 4*, Cornell University Press, Ithaca, **1953**.
- [110] H. Yuki, K. Hatada, T. Inoue, *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1968**, *6*, 3333–3343.
- [111] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie Ein Lehrbuch Für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler Und Verfahrenstechniker*, Springer, Basel, **2003**.
- [112] R. J. Orr, H. Leverne Williams, *Can. J. Chem.* **1951**, *30*, 108–122.
- [113] C. C. Okpala, *Int. J. Eng. Res. Dev.* **2013**, *8*, 17–23.
- [114] A. Jayaraman, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2013**, *51*, 524–534.
- [115] G. A. Williams, R. Ishige, O. R. Cromwell, J. Chung, A. Takahara, Z. Guan, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3934–3941.
- [116] L. Taylor, Danielle, M. in het Panhuis, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9060–9093.
- [117] K. Kato, D. Matsui, K. Mayumi, K. Ito, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2194–201.
- [118] S. W. Zhou, J. W. Wang, G. Q. Wang, Z. Jiang, H. Ren, *Polym. Bull.* **2018**, *75*, 289–306.
- [119] C. Seubert, K. Nietering, M. Nichols, R. Wykoff, S. Bollin, *Coatings* **2012**, *2*, 221–234.
- [120] N. Tahmassebi, S. Moradian, B. Ramezanzadeh, A. Khosravi, S. Behdad, *Tribol. Int.* **2010**, *43*, 685–693.
- [121] B. Ramezanzadeh, S. Moradian, A. Khosravi, N. Tahmassebi, *J. Coatings Technol. Res.* **2012**, *9*, 203–214.
- [122] M. Groenewolt, *Prog. Org. Coatings* **2008**, *61*, 106–109.
- [123] D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 352–418.
- [124] S. B. Clough, N. S. Schneider, *J. Macromol. Sci. Part B* **1968**, *2*, 553–566.
- [125] I. Javni, K. Song, J. Lin, Z. S. Petrovic, *J. Cell. Plast.* **2011**, *47*, 357–372.
- [126] C. Flosbach, D. Philipp, W. Schubert, *DE Patent EP 0 668 304 B1*, **1995**.
- [127] E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80–118.
- [128] Covestro, "Datenblatt Desmodur BL3370," **2015**.

- [129] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in Der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**.
- [130] M. Guglielmi, G. Kickelbick, A. Martucci, *Sol-Gel Nanocomposites (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies)*, **2014**.
- [131] S. Spange, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 781.
- [132] A. Liberman, N. Mendez, W. C. Trogler, a. C. Kummel, *Surf Sci Rep* **2014**, 69, 132–158.
- [133] H. Boehm, G. Kämpf, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1960**, 257–266.
- [134] T. Pokropski, A. Balas, *Int. Polym. Sci. Technol.* **2018**, 30, 67–70.
- [135] A. Kockmann, J. C. Porsiel, R. Saadat, G. Garnweitner, *RSC Adv.* **2018**, 8, 11109–11118.
- [136] Z. Wu, H. Xiang, T. Kim, M. S. Chun, K. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 304, 119–124.
- [137] V. M. Matyunin, A. Y. Marchenkov, A. N. Demidov, M. A. Karimbekov, N. A. Stasenko, *J. Phys. Conf. Ser.* **2017**, 857, 1–4.
- [138] A. Bin Imran, K. Esaki, H. Gotoh, T. Seki, K. Ito, Y. Sakai, Y. Takeoka, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 1–8.
- [139] R. Banga, J. Yarwood, *Langmuir* **1995**, 11, 4393–4399.
- [140] E. Guth, *J. Appl. Phys.* **1945**, 15, 20.
- [141] E. B. Stukalin, L.-H. Cai, N. A. Kumar, L. Leibler, M. Rubinstein, *Macromolecules* **2013**, 46, 7525–7541.
- [142] K. Ito, *Polym. J.* **2012**, 44, 38–41.
- [143] S. H. Cho, S. R. White, P. V. Braun, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 645–649.
- [144] A. Sallat, A. Das, J. Schaber, E. S. Scheler, U. Bhagavatheswaran, K. W. Stöckelhuber, G. Heinrich, B. Voit, F. Böhme, *RSC Adv.* **2018**, 8, 26793–26803.
- [145] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Praxis Der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, **2003**.
- [146] K. P. Menard, B. W. Bilyeu, *Dynamic Mechanical Analysis of Polymers and Rubbers*, **2008**.

11. Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: CO ₂ -SEQUESTRIERUNG (CO ₂ -SPEICHERUNG UND ABSCHIEDUNG). ^[2] REPRINTED BY PERMISSION FROM SPRINGER/NATURE, SUSTAINABLE BIO-COMPOSITES FROM RENEWABLE RESOURCES: OPPORTUNITIES AND CHALLENGES IN THE GREEN MATERIALS WORLD, A. K. MOHANTY ET AL. ©2002	2
ABBILDUNG 2: LINKS: SELBSTHEILUNG MIT HILFE DER MIKROKAPSELN IM MATERIAL, RECHTS: REM (RASTER ELEKTRONEN MIKROSKOP) AUFNAHME EINER ZERSTÖRTEN KAPSEL. ^[11] REPRINTED BY PERMISSION FROM SPRINGER/NATURE, AUTONOMIC HEALING OF POLYMER COMPOSITES, S. R. WHITE ET AL. ©2001	2
ABBILDUNG 3: ZWEI-KOMPONENTEN SELBSTHEILUNGS HYBRIDMATERIAL. ^[31] REPRINTED (ADAPTED) WITH PERMISSION FROM SCHÄFER ET AL., MACROMOLECULES 2018, 51, 6099–6110, COPYRIGHT 2018 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.....	3
ABBILDUNG 4: SCHEMA DER HERSTELLUNG EINES SLIDE-RING GEL NETZWERKES, BLAU IST DABEI DER VERNETZER.....	4
ABBILDUNG 5: HERSTELLUNG EINES SLIDE-RING GELS NACH ARAKI. ^[37] REPRODUCED FROM J. ARAKI, T. KATAOKA AND K. ITO, <i>SOFT MATTER</i> , 2008, 4, 245 WITH PERMISSION FROM THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY.	5
ABBILDUNG 6: A) SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES CD-KONUS. DIE HYDROXYLGRUPPEN BILDEN EINE HYDROPHILE AUßENSEITE UND DIE NACH INNEN WEISENDE GLYKOSIDISCHE BINDUNG EINE HYDROPHOBE INNENSEITE B) STRUKTURFORMEL FÜR A-, B-, Γ-CYCLODEXTRINEN.	5
ABBILDUNG 7: SCHEMATISCHER AUFBAU DER MONOLAYERS. ^[61] REPRINTED FROM PROGRESS IN SURFACE SCIENCE, VOL 65, FRANK SCHREIBER, STRUCTURE AND GROWTH OF SELF-ASSEMBLING MONOLAYERS, 151-257, © 2000, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER.....	9
ABBILDUNG 8: ANBINDUNG DER THIOLE ODER DISULFIDE AUF EINE (KUPFER)-OBERFLÄCHE (LINKS ALKYL-SULFID, RECHTS ALKYL-DISULFIDE UND DIALKYL-SULFID).....	10
ABBILDUNG 9: DIAGRAMM DER IN-SITU „SURFACE PLASMON“ ADSORPTIONS-KINETIKMESSUNGEN FÜR CD(0), CD(10), CD(8) UND CDx(10). ^[58] REPRINTED (ADAPTED) WITH PERMISSION FROM WEISSER ET AL., THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A 1996, 100, 17893-17900, COPYRIGHT 1996 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.....	11
ABBILDUNG 10: ¹ H-NMR-SPEKTRUM (AUSCHNITT, DMSO-D ₆ , 400 MHz) VON VERBINDUNG 2.....	16
ABBILDUNG 11: ¹ H-NMR-SPEKTREN (DMSO, 400 MHz) VON VERBINDUNG 5 (OBERES SPEKTRUM VOR REINIGUNG, UNTERES SPEKTRUM NACH REINIGUNG MITTELS CROSSFLOW).	18
ABBILDUNG 12: ¹ H-NMR-SPEKTREN (300 MHz, DMSO-D ₆) DER VERBINDUNG PYRIDIN-S-S-DECYL (6, OBEN) UND PYRIDINIUMCHLORID-S-S-DECYL (9, UNTEN).....	20
ABBILDUNG 13: HALB BESCHICHTETES POLIERTES BLECH, OBEN UNBESCHICHTET, UNTEN BESCHICHTET MIT VERBINDUNG 3 (0.01 M THIOL-CD, 26 H), NUR POLIERTES BLECH (FOTO, RECHTS).	23
ABBILDUNG 14: POLIERTES BLECH NACH BESCHICHTUNG MIT THIORONIUM-CD 2 LINKS, POLIERTES BLECH (UNBESCHICHTET) RECHTS.	23
ABBILDUNG 15: FT-IR-SPEKTRUM EINES POLIERTEN KUPFERBLECHS UND MIT THIORONIUM-CD 2 BESCHICHTETEN KUPFER.	24
ABBILDUNG 16: UNPOLIERTE BLECHE (LINKES BILD) NACH ABSCHIEDUNG VON 5 (18 H, LINKES BILD, VIERECKIGES PLÄTTCHEN), 4 (18 H, MITTIG) UND 2-MERCAPTOPYRIDIN (18 H, RECHTES BLECH), JEWEILS 0.01 M IN WASSER GELÖST.	24
ABBILDUNG 17: KUPFERDRÄHTE VOR (Cu) UND NACH 24H BESCHICHTUNG MIT THIOL-CD 3 (0.01 M).	25
ABBILDUNG 18: CYCLOVOLTAMMOGRAMM DISULFID 5, AE: CU-BLECH, GE: PT-„KNÄUL“ (23 cm ²), RE: Ag/AgCl 3 M NaCl (0.209 V vs. NHE), OCP, v = 100 mV/s, SCAN 0 - 1 V, Zyklen 10.....	26
ABBILDUNG 19: CYCLOVOLTAMMOGRAMM THIORONIUMS-CD 2, AE: CU-BLECH, GE: PT-„KNÄUL“ (23 cm ²), RE: Ag/AgCl 3 M NaCl (0.209 V vs. NHE), OCP, v = 100 mV/s, SCAN -0.5 – 0.5 V, 2 VON 2 Zyklen, 10 VON 10 Zyklen.	27
ABBILDUNG 20: CYCLOVOLTAMMOGRAMM KURVE FÜR DIE REVERSIBLE KATHODISCHE REDUKTION DES KOMPLEXES ZU [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ MIT ANSCHLIEßENDER ANODISCHER OXIDATION DES KOMPLEXES ZU [Fe(CN) ₆] ³⁻ ; AE: PT-DRAHT, GE: PT-„KNÄUL“ (23 cm ²), RE: Ag/AgCl 3 M NaCl (0.209 V vs. NHE); WÄSSRIGER ELEKTROLYT: 10 mM, 0.1 M KALIUMSULFAT, OCP, v = 10 mV/s, ZYKLUS 6/6.....	29
ABBILDUNG 21: CYCLOVOLTAMMOGRAMM CYANOFERRAT-KOMPLEX, AE: CU-DRAHT, GE: PT-„KNÄUL“ (23 cm ²), RE: Ag/AgCl 3 M NaCl (0.209 V vs. NHE); WÄSSRIGER ELEKTROLYT: 10 mM CYANOFERRAT-KOMPLEX, 0.1 M KALIUMSULFAT, OCP, v = 10 mV/s, ZYKLUS 1/1.	30

ABBILDUNG 22: CYCLOVOLTAMMOGRAMM CYANOFERRAT-KOMPLEX, AE: CU-DRAHT, GE: PT-„KNÄUL“ (23 cm ²), RE: Ag/AgCl 3 M NaCl (0.209 V vs. NHE); WÄSSRIGER ELEKTROLYT: 0.1 M CYANOFERRAT-KOMPLEX, 0.01 M KALIUMSULFAT, OCP, v = 10 mV/s, ZYKLUS 1/1.	31
ABBILDUNG 23: BESCHICHTETER (24 H VERBINDUNG 3, ROT) UND UNBESCHICHTETER (SCHWARZ) KUPFERDRAHT IN 0.1 M FERRICYANID; 0.01 M KALIUMSULFAT LÖSUNG, v = 100 mV/s, 85 % LADUNG WURDE DURCH CD UNTERDRÜCKT, ZYKLUS 2/4.	32
ABBILDUNG 24: STROM-ZEIT DIAGRAMM DES MIT THIOL 3 BESCHICHTETEN DRAHTES, DER REDUKTIONSBEREICH IST SCHRAFFIERT..	33
ABBILDUNG 25: ÜBERSICHT DER CYCLOVOLTAMMOGRAMME DER BESCHICHTETEN KUPFERDRÄHTE, NACH 1 MIN, 30 MIN UND 24 H, 0.1 M K ₂ SO ₄ , 10 MM FERRICYANIDLÖSUNG, v = 10 mV/s, ZYKLUS 2/4.	34
ABBILDUNG 26: CYCLOVOLTAMMOGRAMME EINES MIT HEPTA-THIOSULFAT B-CYCLODEXTRIN (K ₃ [Fe(CN) ₆] 0.1 mM IN 0.01 M HNO ₃), BLAU NACH 3 H UND GRÜN NACH 14 H, v = 100 mV/s, 65 °C. ^[90] J. BLASS, M. ALBRECHT, B. L. BOZNA, G. WENZ AND R. BENNEWITZ, <i>NANOSCALE</i> , 2015, 7, 7674 - PUBLISHED BY THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY.	35
ABBILDUNG 27: ÜBERSICHT DER CYCLOVOLTAMMOGRAMME DER BESCHICHTETEN KUPFERPLÄTTCHEN, NACH 18 H SAM ZEIT (B-CD, 3 ETHANOL, 5, 4, MERCAPTOPYRIDIN), 0.1 M K ₂ SO ₄ , 10 MM FERRICYANIDLÖSUNG, v = 100 mV/s, ZYKLUS 10/10.	36
ABBILDUNG 28: CVs DER ELECTRO-ASSISTED SAMs VON VERBINDUNG 2, 4, 5 UND EINER GEREINIGTEN KUPFERPLATTE (ZITRONENSÄURE), REDOXPAAR 0.1 M FERRI-/FERROCYANID, 0.01 M K ₂ SO ₄ , KUPFERPLATTE, v = 100 mV/s, SCAN START VOM OPEN CIRCUIT POTENTIAL, NICHT VS. REFERENZ.....	37
ABBILDUNG 29: BELEGUNGSGRAD VON VERBINDUNG 4 (BRU009) (BESTIMMT AUS DEM STROM-ZEIT-DIAGRAMM DER CV-MESSUNG, REDUKTIONSZYKLUS 10) ENTNOMMEN, FERRI-/FERROCYANID ALS REDOXPAAR.	40
ABBILDUNG 30: CV-SPEKTREN DER SAM (VERBINDUNG 9, 10 MIN) BEI UNTERSCHIEDLICHEN KONZENTRATIONEN (SCANBEREICH :- 0,1 BIS 0,3 V, v = 100mV/s), IN FERRICYANIDLÖSUNG.	41
ABBILDUNG 31: BELEGUNGSGRAD (REDUKTIONSPeAK) DER VERBINDUNG 9 NACH ABSCHIEDUNG BEI UNTERSCHIEDLICHEN KONZENTRATIONEN 0.1 mM BIS 50 mM, SCHWARZ 10 MIN, GRAU: 24H, REDOXPAAR FERRICYANID.	42
ABBILDUNG 32: IMPEDANZSPEKTREN (NYQUIST-PLOT) DER BESCHICHTETEN UND UNBEHANDELTEN KUPFERPLATTEN NACH 18 H SAM IN VERBINDUNG 4, 5, 3. FREQUENZ: 1 MHZ, 50 MHZ, 10 mV AMPLITUDE; LÖSUNG: 3.5 WT.% NaCl.	43
ABBILDUNG 33: SCHALTKEIS ZUR BERECHNUNG DES WIDERSTANDES DER SCHICHT AUF DEM KUPFER.	44
ABBILDUNG 34: KONZENTRATIONSABHÄNGIGE WIDERSTÄNDE DER KUPFERDRÄHTE BESCHICHTET MIT VERBINDUNG 4 (BRU009) IN FERRICYANIDLÖSUNG, 10 MIN ASSEMBLYZEIT.	45
ABBILDUNG 35: IMPEDANZSPEKTREN (NYQUIST-PLOT) DER BESCHICHTETEN KUPFERDRÄHTEN MIT DISULFID 4 FREQUENZ: 1 MHZ, 50 MHZ, 10 mV AMPLITUDE; LÖSUNG: 3.5 WT.% NaCl.	46
ABBILDUNG 36: WIDERSTÄNDE DER SAM VON TENSID 9 BEI 0.1 mM BIS 50 mM & ALS VERGLEICH DISULFID 4 (BRU009, 10 MM, SCHWARZ 10 MIN, GRÜN: 24H, BLAU: REFERENZ (FERRICYANID); BEIDES IN FERRICYANIDLÖSUNG.	48
ABBILDUNG 37: DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE R ₂ DER VERBINDUNG 9 (10 MM UND 20 MM, ELECTRO-ASSISTED), FERRICYANIDLÖSUNG, ELECTRO-ASSISTED SAM (SCHWARZ) IM VERGLEICH MIT SPANNUNGSLOSER SAM (GRAU), 10 MIN VON 9	49
ABBILDUNG 38: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES WASSERTROPFENS (BLAU) AUF EINER (KUPFER)OBERFLÄCHE UND BESTIMMUNG DES KONTAKTWINKELS.....	50
ABBILDUNG 39: BILDER DES WASSERTROPFENS AUF UNBEHANDELTEM KUPFER (LINKS, 106 °) UND NACH BESCHICHTUNG MIT THIOL 3 AUS ETHANOL (RECHTS, 60°).....	51
ABBILDUNG 40: REM-AUFNAHME EINER UNBESCHICHTETEN, POLIERTEN KUPFERPLATTE, MITTIG UND RECHTS REM-AUFNAHMEN DES BESCHICHTETEN PLÄTTCHENS, 5.5 H 0.01 M.....	54
ABBILDUNG 41: REM OF N-DODECYLMERCAPTAN AUF Cu. ^[52] REPRINTED BY PERMISSION FROM SPRINGER/NATURE, THE CHARACTERIZATION OF SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS ON COPPER SURFACES BY LOW-TEMPERATURE PLASMA MASS SPECTROMETRY, LIN MA ET AL. ©2012.....	54
ABBILDUNG 42: MIKROSKOP- UND REM-AUFNAHME EINES POLIERTEN BLECHES MIT THIOL 3 IN ETOH („CD-STRASSE“), LÖSUNG GEFILTERT, NACH 6D IN 10-4 M ETHANOLLÖSUNG, BLAUER KASTEN MITTELS EDX UNTERSUCHT.....	55
ABBILDUNG 43: EDX-AUFNAHME DER „CD-STRASSE“ EINES POLIERTEN BLECHES (BLAUES FENSTER).	55
ABBILDUNG 44: SCHEMA DER ABSCHIEDUNG AM BEISPIEL VON DISULFID 4 AUF KUPFER.	56
ABBILDUNG 45: N-1S SPEKTRUM UND S-2P SPEKTRUM DER 10 MIN SAM PROBE.....	57

ABBILDUNG 46: N-1S SPEKTRUM UND S-2P SPEKTRUM DER 24 H SAM-PROBE.	58
ABBILDUNG 47: SCHEMA ZUR HERSTELLUNG VON SELF-ASSEMBLY SCHICHTEN AUS CD AUF KUPFER.	59
ABBILDUNG 48: WIDERSTÄNDE (BODE-DIAGRAMM, 2.2 Hz) DER KUPFERDRÄHTE BESCHICHTET MIT VERBINDUNG 4 UND 9 IN FERRICYANIDLÖSUNG.	60
ABBILDUNG 49: STRUKTURFORMEL DER SEITENKETTEN (1,2-VERKNÜPFUNG) DES ISOPRENS.	61
ABBILDUNG 50: PR_1 I (30 MIN), II (2 H), III (18 H), IV (24 H), V (26 H), VI (42 H).	63
ABBILDUNG 51: PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG D(90) [µM] DES ANSATZES PR_1 GEGEN DIE ZEIT [H].	63
ABBILDUNG 52: ELUTIONSKURVEN EINES POLYROTAXANS VOR (PR_11) UND NACH DEM UMFÄLLEN (PR_11*) AUS WASSER, RAMEB.	67
ABBILDUNG 53: ¹ H-NMR-SPEKTRUM (400 MHZ, CDCl ₃) VON POLYROTAXAN PR_1*, * BEDEUTET UMGEFÄLLT.	68
ABBILDUNG 54: STRUKTURFORMEL EINES POLYROTAXANS MIT MA, DMB (1,2 UND 1,4 VERKNÜPFT) UND STYROL, RING: RAMEB.	68
ABBILDUNG 55: FLÄCHE DES UV-SIGNALS (λ = 254 NM, POLYSTYROL) RELATIV ZUR FLÄCHE DES RI-SIGNALS GEGEN DIE ZEIT, PR_1.	71
ABBILDUNG 56: ELUTIONSKURVEN, GPC, RI-DETEKTOR, POLYROTAXANE PR_11*, PR_12*, PR_13*, UND PR_1*, RAMEB. ..	72
ABBILDUNG 57: ANSATZ PR_1* CD _{AUFGEFÄDELT} UND MOLARE MASSE MIT DER ZEIT.....	72
ABBILDUNG 58: PR_1: AUSBEUTE POLYMER OHNE FREIES RAMEB PRO MONOMER IN [%] GEGEN DIE REAKTIONSZEIT.....	74
ABBILDUNG 59: PR_1: AUSBEUTE DER MONOMERE DMB, MA, STYROL IN [%] GEGEN DIE REAKTIONSZEIT.	74
ABBILDUNG 60: MOLMASSE, CD _{AUFGEFÄDELT} UND STYROLGEHALT VON ANSATZ PR_14 GEGEN DIE ZEIT.	76
ABBILDUNG 61: ÜBERSICHT M _w MIT DER ZEIT FÜR DIE ANSÄTZE PR_1, PR_14 UND PR_15; NICHT AUSGEFÜLLTE SYMBOLE BEDEUTEN IN DIESER ZEIT WURDE KONTINUIERLICH DER STOPPER ZUDOSIERT.	78
ABBILDUNG 62: ELUGRAMME AUS DEN GPC-MESSUNGEN, RI-DETEKTOR, POLYROTAXANE PR_1*, PR_11*, PR_12*, PR_13*, PR_14*, PR_15* UND RAMEB.	80
ABBILDUNG 63: HERSTELLUNG DER NANOKOMPOSITE, AUSGEHEND VON DEN MIT POLYMER BELEGTE NP. ^[115] REPRINTED BY PERMISSION FROM JOHN WILEY AND SONS, MECHANICALLY ROBUST AND SELF-HEALABLE SUPERLATTICE NANOCOMPOSITES BY SELF-ASSEMBLY OF SINGLE-COMPONENT “STICKY” POLYMER-GRAFTED NANOPARTICLES, G.A. WILLIAMS ET AL. ©2015 ...	82
ABBILDUNG 64: SPANNUNGS-DEHNUNGSDIAGRAMM DES NANOKOMPOSITS MIT LÄNGSTER POLYMERKETTE (POLYMERISATIONSGRAD = 310), SPANNUNGSRATE 1 MM/MIN, RELAXATION 1 MM/MIN. ^[115] REPRINTED BY PERMISSION FROM JOHN WILEY AND SONS, MECHANICALLY ROBUST AND SELF-HEALABLE SUPERLATTICE NANOCOMPOSITES BY SELF-ASSEMBLY OF SINGLE- COMPONENT “STICKY” POLYMER-GRAFTED NANOPARTICLES, G.A. WILLIAMS ET AL. ©2015.....	83
ABBILDUNG 65: SYNTHESE DER POLYROTAXANE MIT TEILSILYLIERTEN A-CDs (TES-PR); VERNETZUNG ERFOLGT ÜBER DIE CD UND DIE OBERFLÄCHE DER SILICAPARTIKEL. ^[117] REPRINTED FROM KATO, K.; MATSUI, D.; MAYUMI, K.; ITO, K. <i>BEILSTEIN J. ORG.</i> <i>CHEM.</i> 2015, 11, 2194–2201.	84
ABBILDUNG 66: PU-PRX-NETZWERK: DIE AUFGEFÄDELTE RAMEB-MOLEKÜLE SIND ÜBER EINE HEXAMETHYLEN-GRUPPE MITEINANDER VERBUNDEN; BLAU: HEXAMETHYLENBINDUNG, GRÜN: STOPPERGRUPPEN, Roter Faden: POLYMERKETTE, KRATZER: BLAUES DREIECK.....	85
ABBILDUNG 67: FREIE OH-GRUPPEN VOM RAMEB REAGIEREN MIT DER ISOCYANAT-GRUPPE DES VERNETZERS ZU EINEM VERNETZTEN SLIDE-RING GEL (RECHTS, SCHEMATISCHE DARSTELLUNG).....	87
ABBILDUNG 68: HMDI BLOCKIERT MIT N-BENZYL-TERT-BUTYLAMIN (BEBAB).	88
ABBILDUNG 69: PR_SCHICHT5, PR_19*, 5 % MIBK-ST-PARTIKEL, DESMODUR® N3900 3:1 (OH:NCO), 3 H BEI 120 °C, ATR- KRISTALL, INTENSITÄT DES ISOCYANAT-PEAKS GEGEN DIE ZEIT.	89
ABBILDUNG 70: REAKTION DER SILANEN MIT DER SI-OBERFLÄCHE.	90
ABBILDUNG 71: MIT GPTES MODIFIZIERTER SILIKA-NANOPARTIKEL ≙ GPTES-NP 1 UND 2.	91
ABBILDUNG 72: REAKTION DES DIISOCYANATS MIT DEN EPOXID-GRUPPEN DER SILICA-PARTIKEL ZU EINEM OXAZOLIDINON.	91
ABBILDUNG 73: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES SILIKA BASIERTEN POLYROTAXAN NANOKOMPOSITS.	92
ABBILDUNG 74: TEM-AUFNAHMEN, OBEN: UNMODIFIZIERTE SILIKA-NANOPARTIKEL (MIBK-ST), UNTEN: GPTES-NANOPARTIKEL.	93
ABBILDUNG 75: TGA MESSUNG NM NP GPTES NP, ARGON, 35 – 800 °C (SCHWARZE KURVE: GPTES-NANOPARTIKEL (GPTES- NP1), GRÜNE KURVE: SILIKA-NANOPARTIKEL (MIBK-ST).	94

ABBILDUNG 76: OH:ISOCYANAT 2:1 PLUS 5% SILICAPARTIKEL, ISOCYANAT: HMDI, AUSGEWÄHLTE AGGLOMERATE IN WEISSEM KREIS.	95
ABBILDUNG 77: OH:ISOCYANAT 2:1 PLUS 5% SILICAPARTIKEL, ISOCYANAT: DESMODUR BL3370 (2:1, OH:NCO) AUF EINEM 5 x 5 CM EDELSTAHL-SUBSTRAT (PR-SCHICHT8).....	96
ABBILDUNG 78: OH:ISOCYANAT 3:1, ISOCYANAT: DESMODUR N3900 AUF EINEM 5 x 5 CM EDELSTAHL-SUBSTRAT (PR_SCHICHT9).	96
ABBILDUNG 79: FT-IR SPEKTRUM DER PR_13*_BULKS (0, 1, 5, 10, 18 UND 25 % GPTES-NANOPARTIKEL1).	98
ABBILDUNG 80: FT-IR-SPEKTRUM DES SLIDE-RING FILMS VON ARAKI. ^[37] REPRODUCED FROM J. ARAKI, T. KATAOKA AND K. ITO, <i>SOFT MATTER</i> , 2008, 4, 245 WITH PERMISSION FROM THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY.	98
ABBILDUNG 81: TEM-AUFNAHMEN DES UNGEFÜLLTEN SLIDE-RING GELMATERIAL, 10 % GPTES-NANOKOMPOSIT UND 25 % GPTES-NANOKOMPOSIT, PR_13*. GPTES-NP1.	99
ABBILDUNG 82: KINETIK DER MIKROHÄRTE GEGEN DIE TEMPERZEIT MIT VERNETZER DESMODUR® N3900, PR_1*, OH:NCO 3:1.	102
ABBILDUNG 83: PU-PR-NETZWERK: DIE AUFGEFÄDELTEN RAMEB-MOLEKÜLE SIND ÜBER EINE HEXAMETHYLEN-GRUPPE MITEINANDER VERBUNDEN, AUCH FREIE RAMEB-MOLEKÜLE KÖNNEN MIT EINGEBUNDEN WERDEN.....	105
ABBILDUNG 84: LACKSCHICHT AUF SCHWARZ LACKIERTEM SUBSTRAT AUFGETRAGEN, LINKES BILD UNGEFÜLLT (PR_SCHICHT21), RECHTES BILD GEFÜLLTES SRG (PR_SCHICHT22).	105
ABBILDUNG 85: VERGLEICH MIKROHÄRTEN PR_19* (PR_20* BEI 5 W% MIBK-ST) MIT MIBK-ST UND GPTES-NP2.	108
ABBILDUNG 86: VERGLEICH MIKROHÄRTEN UND EINDRINGMODUL PR_13* MIBK-ST/GPTES-NP1, (HM: HIN- UND RÜCKKRAFT 15 MN JE 20 S, KRIECHEN C = 5 S).	110
ABBILDUNG 87: AUFBAU DER MESSKLEMME MIT EINEM BESCHICHTETEN GLASGEWEBE; KREISFÖRMIGER AUSSCHNITT: GLASGEWEBE MIT AUSGEHÄRTETEN POLYROTAXANLACK NACH DER DMTA-ANALYSE.	113
ABBILDUNG 88: DMTA-ANALYSE: VERNETZTES POLYROTAXAN (PR_SCHICHT30; POLYROTAXAN: PR_16, BEBAB-HMDI, 3:1 (OH:NCO) UND GEFÜLLTES SYSTEM (PR_SCHICHT31; POLYROTAXAN PR_16, BEBAB-HMDI, 3:1 (OH:NCO), MIBK-ST 5%) AUF EINEM GLASGEWEBE, AMPLITUDE: 20 MM, 3 °C/MIN, F = 1 Hz, -60 °C BIS 140 °C).	114
ABBILDUNG 89: DMTA-ANALYSE: SPEICHERMODUL IN ABHÄNGIGKEIT DER TEMPERATUR, AMPLITUDE 20 µM, F = 10 Hz, BIEGEMODUS, SINGEL CANTILEVER, SLIDE-RING GELS 3:1 OH:NCO.	114
ABBILDUNG 90: MECHANISCHE DYNAMIK DER SRG-MATERIALIEN. SPEICHERMODUL IN ABHÄNGIGKEIT VON TEMPERATUR/FREQUENZ. ^[142] REPRINTED BY PERMISSION FROM SPRINGER/NATURE, NOVEL ENTROPIC ELASTICITY OF POLYMERIC MATERIALS: WHY IS SLIDE-RING GEL SO SOFT?, KOHZO ITO, ©2011	115
ABBILDUNG 91: VERGLEICH DER UMWANDLUNGSPUNKTE DER BULKSYSTEME, ÜBER DSC UND DMTA BESTIMMT.	116
ABBILDUNG 92: DMTA-ANALYSE: SPEICHERMODUL IN ABHÄNGIGKEIT DER TEMPERATUR, AMPL. 20 µM, F = 10 Hz, BIEGEMODUS, SINGEL CANTILEVER, SRG NC.	117
ABBILDUNG 93: ZUGVERSUCH DER HOCHGEFÜLLTEN PROBE PR_13*_BULK 25 WT.%, -100 BIS 100 °C, FREQUENZ = 1 Hz, 5 µM AMPLITUDE, ZUGMODUS, SINGLE-CANTILEVER.	119
ABBILDUNG 94: SPEICHER- UND VERLUSTMODUL GEGEN DIE TEMPERATUR DES UNGEFÜLLTEN SRG, MIT 1 WT.%UND 5 WT.% GPTES-NP1, AUSSCHNITT DER MESSKURVE.....	120
ABBILDUNG 95: SCHEMA DER SELBSTHEILUNG. SLIDE-RING GELE HEILEN AUFGRUND DER RÜCKSTELLKRAFT DER RINGE AUF DEM BACKBONE (ROT), DER KRATZER IST ALS BLAUES DREIECK DARGESTELLT, VERNETZER ALS BLAUE STRICHE, STOPPERGRUPPEN IN GRÜN.	121
ABBILDUNG 96: GEFÜLLTES SLIDE-RING GEL SYSTEM (PR_SCHICHT17, 5 WT. % SILICANANOPARTIKEL, DESMODUR® N3900, 3:1, OH:NCO, POLYROTAXAN PR_17), T _{HEILUNG} = 80 °C INNERHALB VON 2 MIN GEHEILT, KRATZER MIT 30 G, SUBSTRAT: EDELSTAHL, SPIN-COATING, BILD 1: SCHICHT NACH KRATZERN, NACH 30 S WURDE JEWELNS EIN BILD AUFGENOMMEN, BILD 5: NACH 2 MIN HEILUNGSZEIT).	125
ABBILDUNG 97: PU-POLYROTAXAN-NETZWERK, LINKS: SRG-SCHEMA, RECHTS: VEREINFACHTE ANNAHME ZUR BERECHNUNG DER SLIDE-LÄNGE.	126
ABBILDUNG 98: DMTA-ANALYSE: SPEICHERMODUL IN ABHÄNGIGKEIT DER TEMPERATUR, AMPL. 20 µM, F = 10 Hz, BIEGEMODUS, SINGEL CANTILEVER, SLIDE-RING NANOKOMPOSIT BESTEHEND AUS PR_13*, DESMODUR N3900 (OH:NCO 3:1) UND GPTES-NANOPARTIKEL.....	129

ABBILDUNG 99: KONZENTRATION DER RAMEB-LÖSUNG IN CHLOROFORM GEGEN DEN DREHWERT.	134
ABBILDUNG 100: BEISPIEL EINES CYCLOVOLTAMMOGRAMMS VON DREI VERSCHIEDEN MODIFIZIERTEN KUPFEROBERFLÄCHEN (0,1 M LiClO ₄ IN ACETONITRIL, SCANRATE: 50 mV/s). ^[64]	138
ABBILDUNG 101: AUFBAU EINER MESSZELLE FÜR DIE 3-ELEKTRODENSCHALTUNG MIT EINEM KUPFERBLECH.	138
ABBILDUNG 102: AUFBAU EINER MESSZELLE FÜR DIE 3-ELEKTRODENSCHALTUNG MIT EINEM KUPFERDRAHT.....	139
ABBILDUNG 103: ¹ H-NMR-SPEKTRUM (DMSO-d ₆ , 400 MHz) VON VERBINDUNG 3.	157
ABBILDUNG 104: DYNAMISCHER KONTAKTWINKEL VON LINKS CU NACH POLIEREN/OHNE BEHANDLUNG UND RECHTS CU NACH 3 IN DMF, GEGEN WASSER.	157
ABBILDUNG 105: BODE-DIAGRAMM DER MIT DISULFID 4 BESCHICHTETEN KUPFERDRÄHTE, 1 MHz, 50 mV AMPLITUDE; LÖSUNG: 3.5 WT.% NaCl.	158
ABBILDUNG 106: NYQUIST-PLOT DER BESCHICHTETEN KUPFERPLATTEN MIT FIT NACH KWOK.	158
ABBILDUNG 107: Cu- LMM AUGER LINIEN, KUPFERPROBE NACH 24 H SAM (Cu-Scheibe 2), KUPFERSUBSTRAT BESTEHT AUS Cu ₂ O, Cu UND Cu ₂ S.	158
ABBILDUNG 108: Cu-2P SEPTRUM DER 24 H SAM PROBE (Cu-Scheibe 2).	159
ABBILDUNG 109: STÖCHIOMETRIE AUF DER KUPFEROBERFLÄCHE VON Cu-Scheibe 1, SAM NACH 10 MIN.	159
ABBILDUNG 110: STÖCHIOMETRIE AUF DER KUPFEROBERFLÄCHE VON Cu-Scheibe 2, SAM NACH 24 H.	160
ABBILDUNG 111: DSC VON PR_1*, AUFHEIZ- UND ABKÜHLPHASEN (RUN 1 UND RUN 2) DARGESTELLT.	160
ABBILDUNG 112: DSC VON PR_14*, AUFHEIZ- UND ABKÜHLPHASEN (RUN 1 UND RUN 2) DARGESTELLT.	161
ABBILDUNG 113: DSC VON PR_15*, AUFHEIZ- UND ABKÜHLPHASEN (RUN 1 UND RUN 2) DARGESTELLT.	161
ABBILDUNG 114: FT-IR-SPEKTRUM: PR_SCHICHT5, PR_19*, 5 % MIBK-ST-PARTIKEL, DESMODUR® N3900 3:1 (OH:NCO), 3 H BEI 120 °C, ATR-KRISTALL, URETHANBANDE.	162
ABBILDUNG 115: DMTA: TAN D PR_13* @10 Hz, -60 – 100°C, 1 µM AMPLITUDE.	162

12. Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: DIE 12 PRINZIPIEN DER „GREEN CHEMISTRY“	1
TABELLE 2: ÜBERSICHT DER VERWENDETEN ODER SYNTHETISIERTEN (CYCLODEXTRIN-)DERIVATE	14
TABELLE 3: ÜBERSICHT DER ABGESCHIEDENEN (CYCLODEXTRIN-)DERIVATE.....	22
TABELLE 4: ÜBERSICHT DER ELECTRO-ASSISTED SAMs AUF KUPFERPLATTEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN ZEITEN UND POTENTIALEN.....	28
TABELLE 5: BELEGUNGSGRAD DES CD-DERIVATS 3 PRO ZEIT, SAM-METHODE (0.01 M IN DMF, v = 10 mV/s), INTEGRAL REDUKTIONSPeAK, ZYKLUS 2	34
TABELLE 6: STRÖME DEN BESCHICHTETEN KUPFERPLATTEN MIT 2-MERCAPTOPYRIDIN, 4, 5, B-CD UND 3 (ÜBER NACHT IN 0.01 M ETHANOLLÖSUNG), SCANRATE 100 mV/s, REDUKTION, 10. ZYKLUS, [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 0.1 M IN 0.01 M K ₂ SO ₄	36
TABELLE 7: ÜBERSICHT SAMs AUF KUPFERPLATTEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN ZEITEN UND POTENTIALEN	38
TABELLE 8: ABSCHIEDUNG DES DISULFIDS 4 FÜR 10 MIN SPANNUNGSLOS (SAM) ODER ELECTROASSISTED SAM (SPANNUNG IST JEWEILS ANGEGEBEN), JEWEILSES MITTELWERT VON DREI BESCHICHTETEN DRÄHTEN.....	39
TABELLE 9: RESTLADUNGEN DES REDUKTIONSPeAKS DES REDOXPAARES FERRI/FERROCYANID NACH BESCHICHTUNG IN DER LÖSUNG VON VERBINDUNG 9 (0.1 mM, 1 mM, 10 mM, 20 mM UND 50 mM) NACH 10 MIN ABSCHIEDENZEIT BZW. 24 H.....	42
TABELLE 10: WIDERSTÄNDE IN kΩ DER KUPFERPLÄTTCHEN MIT SAMs AUS DEM THIOL-CD, DEM DISULFID 4 UND UNBEHANDELTEM KUPFERBLECH, ASSEMBLY ZEIT 18 H, FREQUENZ 1 MHz-50 MHz, 10 mV AMPLITUDE; LÖSUNG: 0.1 M FERRICYANID, 0.01 M KALIUMSULFAT	44
TABELLE 11: ÜBERSICHT DES DURCHTRITTSWIDERSTANDS R ₂ BEI 2.2 Hz [kΩ*cm ²], SAM-ZEIT (MIT UND OHNE POTENTIAL) 10 MIN, MOLEKÜL 4, KUPFERDRAHT	46
TABELLE 12: ÜBERSICHT DER DURCHTRITTSWIDERSTÄNDE DER KUPFERDRAHTELEKTRODEN, AUS DEM BODE-DIAGRAMM ABGELESEN BEI 2.2 Hz, 3.5 WT.% NaCl-LÖSUNG	47
TABELLE 13: IMPEDANZMESSUNG VOR UND NACH DER CV-MESSUNG FÜR VERBINDUNG 9 UND 4 NACH 24H, R ₂ AUS DEM BODE-DIAGRAMM BEI 2.2 Hz ENTNOMMEN	48
TABELLE 14: IMPEDANZ DER VERBINDUNG 1 MIT -0,5 V POTENTIAL VOR UND NACH DER CV-MESSUNG	49

TABELLE 15: STATISCHE KONTAKTWINKEL VON KUPFER BEI RAUMTEMPERATUR, KONTAKTWINKEL GEGEN WASSER, N = ANZAHLMESSPUNKTE, 3 µL WASSER PRO TROPFEN	52
TABELLE 16: ELEMENTARANALYSE DER MIT 20 MM VERBINDUNG 4-LÖSUNG BESCHICHTETEN KUPFERBLECHE (POLIERT, MIT ETHANOL GEREINIGT).	56
TABELLE 17: GEMESSENE BINDUNGSENERGIEN VON 4 AUF DEM KUPFERSUBSTRAT (10 MIN ANORDNUNGSZEIT, CU-SCHEIBE 1) IM VERGLEICH MIT DER LITERATUR	57
TABELLE 18: GEMESSENE BINDUNGSENERGIEN VON 4 AUF DEM KUPFERSUBSTRAT (24 H ANORDNUNGSZEIT, CU- SCHEIBE 2) IM VERGLEICH MIT DER LITERATUR	58
TABELLE 19: QUERVERNETZUNGSRATEN ($K_{\text{QUERVERNETZUNG}}$) FÜR DIE MONOMERE BUTADIEN, ISOPREN UND DMB BEI 60 °C	61
TABELLE 20: ÜBERSICHT DER MONOMERLÖSLICHKEIT IN WASSER UND BINDUNGSKONSTANTEN DER MONOMERE MIT RAMEB	62
TABELLE 21: PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG DES ANSATZES PR_1 PRO ZEIT/PROBE	64
TABELLE 22: ÜBERSICHT DER POLYROTAXAN-ANSÄTZE, FEED: RAMEB:DMB:MA:STY, 1:2:2:0.1, 100 ML ANSATZ, HEIßE AUFARBEITUNG ($T_{\text{AUFARBEITUNG}} = 80 \text{ °C}$) ODER RAUMTEMPERATUR IN ETHANOL/WASSER-MISCHUNG	65
TABELLE 23: BERECHNUNG DES MOLENBRUCHS VON ANSATZ PR_1*	69
TABELLE 24: SYNTHESE DER TERNÄREN RAMEB-POLYROTAXANE, DMB (2) : MA (2) : STY (0.1), STARTER: VA044, CD = RAMEB, INITIATOR 0.012 ZU MONOMEREN, ALLE IN 500 ML PLANSCHIFF REAKTOR (AUßER PR_1*)	70
TABELLE 25: ÜBERSICHT DER AUSBEUTE UND DMB 1,2-ANTEIL IM VERHÄLTNIS ZUM POLYROTAXANENRÜCKGRAT	71
TABELLE 26: ÜBERSICHT P VON ANSATZ PR_1 MIT DER ZEIT	75
TABELLE 27: $CD_{\text{AUFGEFÄDEL7}}$ MOLMASSE IN KDa UND STYROLGEHALT WT.% GEGEN DIE ZEIT, FEED: RAMEB:DMB:MA:STY, 1:2:2:0.1 , CTA DDT, WT. STOPPER AUF PROBENEINWAAGE MINUS FREIES RAMEB	75
TABELLE 28: SYNTHESE DES RAMEB-POLYROTAXANS PR_15 MIT KONTINUIERLICHER STYROLZUGABE, RAMEB:DMB:MA:STY 1:3:3:0.2, STARTER: VA044, CD = RAMEB, CTA 0.0063, INITIATOR 0.012 ZU MONOMEREN, 1.2 L REAKTOR	77
TABELLE 29: ÜBERSICHT DER ERFOLGREICH HERGESTELLTEN POLYROTAXANE, STARTER: VA044, CD = RAMEB, INITIATOR 0,012 ZU MONOMEREN, FEED: RAMEB:DMB:MA:STY, 1:2:2:0.1, 1:3:3:0.2 (PR_15*)	79
TABELLE 30: ÜBERSICHT DER VERWENDETEN POLYROTAXANE UM SELBSTHEILENDE BESCHICHTUNGEN HERZUSTELLEN, GEORDNET NACH DEM GESAMT-RAMEB-GEHALT IM POLYROTAXAN	86
TABELLE 31: BESCHICHTUNGEN MIT ROTAXANLACKEN AUF GLASSUBSTRATEN (5x5 CM), AUSHÄRTETEMPERATUR 120 °C, ALLE MIT DEM VERNETZER BEBAb HMDI UMGESETZT	88
TABELLE 32: CHN-ANALYSE DER UNMODIFIZIERTEN SILICAPARTIKEL UND GPTES-NANOPARTIKEL, ANTEIL DES MODIFIKATORS WURDE AUF DEN C-ANTEIL DES GPTES BEZOGEN	94
TABELLE 33: ÜBERSICHT DER PR_13* BULK PROBEN UNGEFÜLLTES SYSTEM (LINKS) BIS MAXIMALFÜLLUNG (25 WT. %)	97
TABELLE 34: ÜBERSICHT DER TERNÄREN VERNETZUNG MIT HMDI UND NANOPARTIKEL (MIBK-ST 5 % EIN DISPERGIERT), POLYROTAXAN: PR_3 (OH-GEHALT: 0.86 MMOL/G)	100
TABELLE 35: BESCHICHTUNGEN MIT ROTAXANLACKEN AUF GLASSUBSTRATEN (5x5 CM), AUSHÄRTETEMPERATUR 120 °C, ALLE MIT DEM VERNETZER BEBAb HMDI UMGESETZT	101
TABELLE 36: ÜBERSICHT DER VERMESSENEN SCHICHTEN, ZUSAMMENSETZUNG, SCHICHTDICKE. $T_{\text{AUSHÄRTUNG}} = 120 \text{ °C}$, OH:NCO 3:1, HM MESSUNG BEI 5 mN, 15 mN UND 25 mN KRAFT, FÜR 20 s, C = 5 s	104
TABELLE 37: SLIDE-RING GEL GEFÜLLT UND NICHT GEFÜLLT 1 H IN WASSER GELAGERT, PR_20*, VERNETZER DESMODUR N3900, OH:NCO 3:1	106
TABELLE 38: VERGLEICH UMGEFÄLLTES SYSTEM MIT NICHT UMGEFÄLLTEM SYSTEM, (UNGEFÜLLTES) SLIDE-RING GEL MIT VERNETZER DESMODUR® N3900, $T_{\text{AUSHÄRTUNG}} = 3 \text{ H}$, 120 °C	107
TABELLE 39: LACK-HERSTELLUNG AUS PR_138*, GPTES-NP1 UND DESMODUR® N3900 (OH:NCO 3:1)	109
TABELLE 40: MIKROHÄRTE DES TERNÄREN PR_13* MIT MODIFIZIERTEN PARTIKELN	110
TABELLE 41: VERGLEICH DER (DYNAMISCHEN) E-MODULE VON PR-NC, BASIS SIND POLYROTAXANE	118
TABELLE 42: HAZE-MESSUNGEN BEBAb-HMDI-SYSTEM VON GLASSUBSTRATEN MIT ROTAXANLACKEN, $T_{\text{AUSHÄRTUNG}} = 120 \text{ °C}$, VERNETZERSYSTEM BEBAb-HMDI OH:NCO 3:1, $T_{\text{HEILUNG}} = 90 \text{ °C}$, SCHICHTDICKE 20 µM, POLYROTAXAN: PR_AB_T_170301	123
TABELLE 43: HAZE-MESSUNGEN DESMODUR® BL3370 SYSTEM AUF GLASSUBSTRATEN MIT ROTAXANLACKEN, $T_{\text{AUSHÄRTUNG}} = 120 \text{ °C}$, VERNETZERSYSTEM DESMODUR® BL3370 OH:NCO 2:1, $T_{\text{HEILUNG}} = 80 \text{ °C}$, KRATZER MITTELS MESSINGBÜRSTE	124

TABELLE 44: VERGLEICH UMGEFÄLLTES SYSTEM MIT NICHT UMGEFÄLLTEM SYSTEM, (UNGEFÜLLTES) SLIDE-RING GEL MIT VERNETZER DESMODUR® N3900, $T_{\text{AUSHÄRTUNG}}$ 3 h, 120 °C, EDELSTAHL SUBSTRAT	126
TABELLE 45: ÜBERSICHT DER MAXIMALEN SLIDELÄNGEN UNTER ANNAHME, DASS STYROL BLOCKARTIG AM ENDE POLYMERISIERT IST	127
TABELLE 46: SELBSTTHEILUNGSVERHALTEN DER SLIDE-RING GEL-NANOKOMPOSITE MIT 0, 1, 5, 10, 18 UND 25 WT.% FÜLLUNG BEI 80, 90 ODER 100 °C HEIZPLATTENTEMPERATUR (SCHICHTEN: PR_SCHICHT24 (0 WT.% PARTIKEL)-PR_SCHICHT29 (25 WT.% PARTIKEL)	128
TABELLE 47: MIKROWELLENPROGRAMM ZUR BESTIMMUNG	132
TABELLE 48: ANPASSUNG DER STANDARDS DER PROBENMATRIX	132
TABELLE 49: ÜBERSICHT BESCHICHTUNG KUPFER PLATTEN	139
TABELLE 50: ÜBERSICHT SAMs AUF KUPFERPLATTEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN ZEITEN UND POTENTIALEN	140
TABELLE 51: EINWAAGEN ZU DEN POLYROTAXANANSÄTZEN MIT HEIßFILTRATION ALS AUFARBEITUNG, 100 ML SCHOTTFLASCHENANSATZ	148
TABELLE 52: ÜBERSICHT DER ZEIT ZWISCHEN DEM RÜHREN ALLER MONOMERE/CTA UND ZUGABE STARTERMENGEZUGABE, INTEGRALE DEM PROTONENSPEKTRUM BEI 300 MHZ IN CDCl_3 ENTNOMMEN UND DIE AUSBEUTE DES GELÖSTEN ANTEILS DES POLYROTAXANS AUF 100 G EINGESETZTEM RAMEB	149
TABELLE 53: EINWAAGEN ZU DEN POLYROTAXANANSÄTZEN MIT WÄSSRIGER ETHANOLISCHER AUFARBEITUNG	151
TABELLE 54: ÜBERSICHT DER ZEIT ZWISCHEN DEM RÜHREN ALLER MONOMERE/CTA UND ZUGABE STARTERMENGEZUGABE, INTEGRALE DEM PROTONENSPEKTRUM BEI 300 MHZ IN CDCl_3 ENTNOMMEN UND DIE AUSBEUTE DES GELÖSTEN ANTEILS DES POLYROTAXANS AUF 100 G EINGESETZTEM RAMEB	152

Eigene Veröffentlichungen

- Nicole Bauer, Jessica Brunke, Gergely Kali, ACS Sustainable Chem. Eng. **2017**, 5, 10084-10092, DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02091
- Patentanmeldung 2018, INM-402: „Nanostrukturierte Komposit-Materialien mit selbstheilenden Eigenschaften“
- Paper: “Self-healing Material through *rotaxa*-Polymerization of 2,3-Dimethyl-1,3-butadiene and Methylated β -Cyclodextrin”, in Bearbeitung

Danksagung

Zunächst möchte ich Prof. Dr. Gerhard Wenz als meinen Doktorvater und Erstkorrektor der Arbeit danken. Ebenso gilt der Dank Dr. Carsten Becker-Willinger, der mich stets unterstützt hat und mir die Gelegenheit gegeben hat, meine Doktorarbeit am Leibniz-Institut für Neue Materialien (INM) durchzuführen. Prof. Dr. Aranzuza del Campo danke ich für die wissenschaftliche Begleitung während der Promotion. Ebenfalls bedanke ich mich besonders bei Dr. Peter de Oliveira, der mich sehr unterstützt hat und mir die Möglichkeit gab, dass ich meine Zusammenschrift in seiner Gruppe durchführen konnte. Prof. Dr. Dr. hc. Rolf Hempelmann danke ich für die Zweitkorrektur dieser Arbeit.

Ich danke besonders meinen Korrekturlesern Kerstin Egele, Dr. Gergely Kali und Dr. Jan Bernarding für das fleißige Lesen und Finden der Tippfehler.

Ich habe ganz tolle Unterstützung am INM erhalten, besonders möchte ich der Nanomer®-Gruppe danken: u.A. bei Britta Abt, Silke Siegrist und Dr. Budiman Ali. Dr. Marlon Jochum wird für die rege Diskussion über die DMTA und Rheologie Messung gedankt und vorallem für die Unterstützung abseits des Labors. Ebenfalls möchte ich ein großes Danke an die aktuellen und ehemaligen Mitarbeiter der Optische Materialien Gruppe aussprechen: besonders Aron Schorr, Jenny Kampka und Dr. Tobias Dörr. Weiterer Dank gilt folgenden INM Mitarbeitern: Dr. Karin Kiefer, Robert Drumm, Dr. Markus Koch, Birgit Nothdurft und Aude Haettich werden für die Analyse der Nanopartikel, Nanokomposite und REM Aufnahmen der Beschichtungen gedankt. Andrea Jung für die CHNS- und Si-Analysen. Und ich danke meiner ehemaligen Büronachbarin Dr. Emilie Perre für die Unterstützung bei den elektrochemischen Messungen und dass ich wieder etwas mein Französisch aufbessern konnte.

Der Kaffeebar im dritten Stock danke ich für die wissenschaftlichen und weniger wissenschaftlichen Gespräche, die mir oft den richtigen Denkanstoss gegeben haben

Meinen beiden Hilfswissenschaftlern Johannes Krämer, Mike Nadig und weiteren Vertiefungsstudenten wird auch sehr gedankt, ohne die Unterstützung wären manche Ideen auf der Strecke geblieben.

PD Dr. Frank Müller (Arbeitskreis Prof. Dr. Karin Jacobs) wird für die Durchführung der XPS-Experimente und Diskussion gedankt.

Ich danke auch den ehemaligen und aktuellen Mitarbeiter des Arbeitskreises von Prof. Dr. Gerhard Wenz. Ohne Devid Hero wäre kein Upscaling möglich gewesen. Blandine Bossmann danke ich für die GPC-Messungen. Dr. Jessica Hilschmann danke ich für die tollen CoralDraw Schemata. Ohne Dr. Dennis Schwarz und Kerstin Egele wären die Konferenzen nicht so lehrreich und voller Abenteuer gewesen. Danke für

Danksagung

die tolle Zeit. Dem gesamten Arbeitskreis von Prof. Wenz danke ich für die tollen Skiurlaube und die Traktortouren.

Meinen Freunden und meiner Familie, besonders meinem Vater *Erich Brunke* danke ich sehr. Und ich danke vor allem meinem Freund *Dr. Jan Bernarding*, der mich immer unterstützt hat.

You've got a friend in me...